

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIÈRE THÈSE

**Etude de la structure et des mécanismes de transformation
des alliages de fer et d'aluminium de type Fe_3Al .**

DEUXIÈME THÈSE

**Les bronzes de molybdène : comparaison avec
les autres bronzes oxygénés.**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Lucien RIMLINGER

Licencié ès-Sciences Physiques
Docteur de l'Université de Nancy
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Soutenues le 6 Janvier 1970 devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury : M. le Doyen J. AUBRY	Président
MM. les Professeurs J. BOLFA . .	} Examineurs
R. FAIVRE . .	
F. DAVOINE . .	
M. le Professeur P. LACOMBE . .	Invité

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES PHYSIQUES

PREMIERE THESE

**Etude de la structure et des mécanismes de transformation
des alliages de fer et d'aluminium de type Fe_3Al .**

DEUXIÈME THESE

**Les bronzes de molybdène : comparaison avec
les autres bronzes oxygénés.**

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Lucien RIMLINGER

Licencié ès-Sciences Physiques
Docteur de l'Université de Nancy
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

Soutenues le 6 Janvier 1970 devant la Commission d'Examen

JURY :

Membres du Jury : M. le Doyen J. AUBRY . . .	Président
MM. les Professeurs J. BOLFA . .	} Examineurs
R. FAIVRE . .	
F. DAVOINE.	
M. le Professeur P. LACOMBE . .	Invité

931



931

1881

ANNEE SCOLAIRE 1969 - 1970

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE
EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-
LEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT
CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaître de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEUPROFESSEURS

MM. ROUBAULT	<i>Géologie</i>	GAYET	<i>Physiologie</i>
VEILLET	<i>Biologie animale</i>	HADNI	<i>Physique</i>
BARRIOL	<i>Chimie Théorique</i>	* BASTICK	<i>Chimie</i>
BIZETTE	<i>Physique</i>	DUCHAUFOUR	<i>Pédologie</i>
GUILLIEN	<i>Electronique</i>	GARNIER	<i>Agronomie</i>
LEGRAS	<i>Mécanique Rationnelle</i>	NEEL	<i>Chimie Organique Indust.</i>
BOLFA	<i>Minéralogie</i>	BERNARD	<i>Géologie Appliquée</i>
NICLAUSE	<i>Chimie</i>	* CHAMPIER	<i>Physique</i>
FAIVRE	<i>Physique Appliquée</i>	* GAY	<i>Chimie Biologique</i>
AUBRY	<i>Chimie Minérale</i>	STEPHAN	<i>Zoologie</i>
COPPENS	<i>Radiogéologie</i>	* CONDE	<i>Zoologie</i>
DUVAL	<i>Chimie</i>	* WERNER	<i>Botanique</i>
FRUHLING	<i>Physique</i>	EYMARD	<i>Calcul Différentiel & Intégral</i>
HILLY	<i>Géologie</i>	LEVISALLES	<i>Chimie Organique</i>
LE GOFF	<i>Génie Chimique</i>	FELDEN	<i>Physique</i>
SOHNER	<i>Physique Expérimentale</i>	* GOSSE	<i>Mécanique Physique</i>
CHAPON	<i>Chimie Biologique</i>	DAVOINE	<i>Physique (ENSMIM)</i>
HEROLD	<i>Chimie Minérale Indust.</i>	HORN	<i>Physique (1er Cycle)</i>
SCHWARTZ B.	<i>Exploitation Minière</i>	* ROCCI	<i>Géologie</i>
MALAPRADE	<i>Chimie</i>	DELPUECH	<i>Chimie Physique</i>
* MANGENOT	<i>Botanique</i>		

N *Chimie Biologique*
N *Mécanique Appliquée*
N *Analyse Supérieure*
N *Méthodes Mathématiques de la Physique*
N *Mécanique Rationnelle*

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM. GUDEFIN	Physique		
VUILLAUME	Psychophysiologie	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
FRENTZ	Biologie Animale	JANOT	Physique P.C. Epinal
MARI	Chimie (ISIN)	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
DEVIOT	Physique du Solide	MAINARD	Physique M.P.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
JURAIN	Géologie C.B.G		

MAITRE DE CONFERENCES

MM. JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	ROQUES	Chimie Minérale
RIVAIL	Chimie Appliquée (U CES)	FERRIER	Mathématiques
VILLERMAUX	Génie Chimique	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
METCHE	Biochimie appl. (Brasserie)	DEXHEIMER	Botanique
PAIR	Mathématiques Appliquées	CASTRO	Chimie Organique
BAUMANN	Physique 1er Cycle	N.	Mécanique des fluides (ISIN)
DURAND	Physique	N.	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	N.	Mathématiques P.C.
DEPAIX	Probabilités et statist.	N.	Mathématiques C.B.G.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.	Physiologie Animale
CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	N.	Mathématiques M.P.
HUSSON	Physique (ENSEM)	N.	Chimie Organique
WEISSLINGER	Physique	N.	Chimie (ENSIC)
GERL	Physique (ENSEM)	N.	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ - OVAERT - ROYER - WEBER -

A MONSIEUR LE PROFESSEUR René FAIVRE

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A la mémoire de Mon Père

A Ma Mère

A Ma Femme

A Mes Enfants

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

INTRODUCTION

Les propriétés physiques et mécaniques des alliages à base de fer et d'aluminium ont fait l'objet de très nombreux travaux. Il ne nous est matériellement pas possible de les citer tous. Les anomalies qui perturbent le comportement thermique de ces alliages a conduit nombre d'auteurs à se pencher sur les transformations structurales du type ordre-désordre dont ils sont le siège.

En France, le Commissariat à l'Energie Atomique a pensé pouvoir utiliser des alliages du type Fe-Al comme matériau de gainage dans les réacteurs nucléaires. Leur excellente tenue à l'oxydation en font des concurrents sérieux de l'acier inoxydable. C'est la raison pour laquelle nous fûmes chargé de revoir le problème des transformations des alliages binaires riches en fer afin d'essayer de lever les contradictions et de combler les incertitudes qui subsistaient dans les publications parues jusqu'à ce jour.

C'est en 1932 que Bradley et Jay (1) ont signalé pour la première fois l'existence, dans ces alliages, d'une solution solide α désordonnée de l'aluminium dans le fer et de deux solutions solides intermédiaires dérivées de Fe_3Al et de FeAl , qui jouissent de la propriété remarquable de s'ordonner autour de ces compositions. Par la suite, des divergences ont surgi dans la détermination précise des domaines de stabilité des phases et surtout dans leurs processus de transformation. Suivant les auteurs, les transitions de phases sont représentées par une ou deux limites ce qui implique des mécanismes de transformation soit du deuxième, soit du premier ordre.

Le travail que nous avons entrepris avait pour but d'étudier, de façon systématique, et à l'aide du plus grand nombre possible de méthodes expérimentales, le domaine de composition 15-40 at. Al % dans lequel interviennent précisément des phénomènes ordre-désordre.

Une partie de notre travail a fait l'objet d'une thèse de Doctorat d'Université (2).

Nous décrivons au chapitre II de ce mémoire, la partie du diagramme d'équilibre établi par des techniques de diffraction des rayons X. Nous interprétons les variations du degré d'ordre à grande distance à partir de cette description. Au chapitre III, nous montrons dans quelles conditions les méthodes traditionnelles d'analyse thermique permettent de vérifier le diagramme. Nous complétons le tracé du diagramme par les limites de transformations magnétiques. Les examens directs de la structure des alliages par microscopie électronique en transmission, font l'objet du chapitre IV. Au chapitre V, nous étudions la cinétique des transformations ainsi que les mécanismes qui les régissent.

Il nous a paru indispensable d'introduire cette étude par une brève mise au point sur l'état actuel des recherches dans le système binaire fer-aluminium.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de l'Etat Métallique de la Faculté des Sciences et de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur le Professeur René FAIVRE.

Nous exprimons à notre Maître, le Professeur René FAIVRE, notre vive reconnaissance pour tous les conseils qu'il nous a prodigués et pour les encouragements qu'il nous a adressés tout au long de cette étude.

Nous remercions le Commissariat à l'Energie Atomique et plus particulièrement Monsieur SALESSE et Monsieur CABANE pour le rôle initiateur qu'ils ont joué dans le choix de notre sujet de thèse. Nous n'oublierons pas de joindre à leurs

noms celui de Monsieur de la CONDAMINE dont l'extrême courtoisie et la très grande amabilité nous ont permis d'éviter bien des difficultés.

Toute notre reconnaissance va à l'I.N.S.T.N. qui nous a accordé son aide matérielle.

Nous remercions très vivement le Professeur Paul LACOMBE de la Faculté des Sciences d'Orsay et de l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir accepté d'être notre parrain au CNRS, puis de venir à Nancy participer à la constitution de notre Jury de thèse.

Monsieur le Doyen J. AUBRY, Monsieur le Professeur J. BOLFA et Monsieur le Professeur F. DAVOINE ont bien voulu nous faire l'honneur d'examiner notre travail et de faire partie de notre Jury. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nos remerciements respectueux s'adressent également à Messieurs les Professeurs G. CHAUDRON et J. LAVAL, Membres de l'Institut, qui ont accepté avec beaucoup de gentillesse de présenter à l'Académie des Sciences, des notes qui constituent une partie importante de notre travail.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur BOLFA, Directeur du Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy, ainsi qu'à Monsieur le Professeur MICHEL et Monsieur FRUCHART du Centre d'Etudes de Chimie métallurgique du CNRS à Vitry-sur-Seine, pour la possibilité, qu'ils nous ont aimablement donnée, d'effectuer des mesures magnétiques dans leurs laboratoires. Nous les en remercions bien sincèrement.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Monsieur A. PIANELLI, Maître de Recherches au CNRS, pour son aide précieuse apportée dans l'installation de la chambre de diffraction des rayons X à haute température, au personnel de notre laboratoire qui nous a apporté, d'une façon ou d'une autre, aide et collaboration.

MISE AU POINT

Toutes les transformations ordre-désordre connues ont été très longtemps considérées comme des transformations du second ordre, impliquant une évolution continue et réversible de l'état ordonné à l'état désordonné. Les variations continues du, ou des paramètres d'ordre, permettraient de définir, à chaque instant, l'avancement de la transformation. Pourtant, dans de nombreux cas, il a été possible, soit de déceler des discontinuités dans les variations des grandeurs d'état de l'alliage, soit de mesurer des chaleurs latentes qui, dans certains cas, sont très faibles. La transformation serait alors une véritable transformation du premier ordre.

Dans le cas du système Fe-Al, les auteurs n'ont pas pu se mettre d'accord sur le type auquel appartiennent leurs transformations. Nous avons déjà signalé ce fait dans l'introduction de ce mémoire.

Les structures cristallines sont assez peu affectées au cours des transformations et le passage de l'une à l'autre est particulièrement délicat à mettre en évidence. Bradley et Jay (1) ont esquissé les régions d'existence des trois structures α , Fe_3Al et FeAl . Ils ont en outre insisté sur l'importance des facteurs composition de l'alliage, température, traitements thermiques. L'existence d'un domaine à structure $\text{Fe}_{13}\text{Al}_3$ avait été pressentie en 1958 par Taylor et Jones (3). D'autres auteurs pensent que, pour cette composition, il ne peut s'agir que de phénomènes d'ordre à courte distance (4) (5) (6).

Les études consacrées aux variations du paramètre cristallin en fonction de la température et de la composition, ont été particulièrement nombreuses.

Nous citerons celles de Taylor et Jones (7), Lihl et Ebel (8) qui ont abouti à un diagramme de transformation du type biphasé. Ces derniers auteurs font état, en outre, d'une décomposition péritectique de la phase Fe_3Al en α et FeAl . Seliskiy (9) parvient à des résultats analogues ; il souligne tout particulièrement l'importance des traitements thermiques. Par contre, des faits expérimentaux en tout point comparables aux précédents, sont interprétés de façon fondamentalement différente par Lawley et Cahn (4) : pour ces auteurs, les points de transition représenteraient des points de transformation magnétique et non pas de véritables transformations de phases.

Des recherches à base d'analyse thermodilatométrique n'ont pas abouti à des conclusions plus cohérentes. Mc Queen et Kuczinski (10) déduisent de leurs courbes de variations du coefficient de dilatation, que les transformations sont régies par un mécanisme du premier ordre. Ce résultat a été en partie confirmé par les points singuliers qu'observe Grégoire (11) sur ses enregistrements dilatométriques ; l'auteur envisage la possibilité d'existence de domaines de mélanges de phases. Par contre, les variations dilatométriques données par trois alliages de R.G. Davies (6), conduisent cet auteur à tracer un diagramme d'équilibre dans lequel la "pseudo phase FeAl " entoure tout le domaine Fe_3Al . Des observations analogues ont été faites dans notre laboratoire pour des alliages fer-aluminium faiblement alliés (35).

Parmi les nombreux travaux qui utilisent les mesures de résistivité à la détermination du diagramme d'équilibre, signalons à nouveau ceux de Mc Queen et Kuczinski (10) d'une part et Seybolt (12) d'autre part qui concluent à la nature biphasée de la transformation. Ce dernier auteur a étudié l'alliage à 22,0 at. Al % que Lawley et Cahn (4) situent pourtant dans une zone dans laquelle s'établirait seulement un ordre à courte distance. Les mesures de Kayser (13) lui ont permis de déterminer la limite supérieure du domaine de la phase Fe_3Al qui serait un palier horizontal s'étendant de 22,5 à 28,8 at. Al %. Cette description n'est pas confirmée par Matsuda (14).

Les anomalies de variations des grandeurs magnétiques telles que le champ coercitif et l'intensité d'aimantation, s'expliquent parfaitement par la

présence simultanée de deux phases (15) (16) (17).

Plusieurs auteurs ont tenté de compléter par des considérations théoriques, les résultats fragmentaires qu'ils ont obtenus pour décrire le système Fe-Al (14) (18) (19) (20). Il semble que les désaccords auxquels aboutissent leurs études proviennent d'approximations plus ou moins justifiées.

La majeure partie des publications se limite à l'étude particulière des alliages de composition voisine de la stoechiométrie de 25 at. Al %. Même pour ces alliages, les résultats sont très divergents :

- Certains auteurs (8), (13) obtiennent un palier horizontal de transition plus ou moins dissymétrique par rapport à la composition stoechiométrique. Cependant, il ne situent pas ce palier à la même température ; alors que Lihl et Ebel (8) donnent 550°C, Kayser (13) le place vers 540°C.
- Sykes et Evans tracent une courbe à maximum très aplati qu'ils situent vers 548°C.
- De nombreux auteurs trouvent des lignes en cloches avec des maxima situés aux températures et aux compositions suivantes :

520°C pour 25 at. Al %	(Taylor et Jones)	(3)
565°C pour 28 at. Al %	(Lawley et Cahn)	(4)
520°C pour 26 at. Al %	(McQueen et Kuczinski)	(10)
560°C pour 27 at. Al %	(Erez et Rudman)	(22)
530°C pour 25 at. Al %	(Rode)	(23)
546°C pour 25,3-26 at. Al %	(Seliskiy)	(24)
555°C pour 24,3 at. Al %	(Davies)	(25)

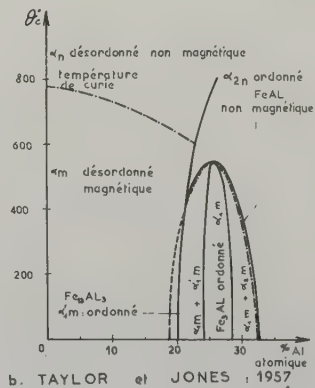
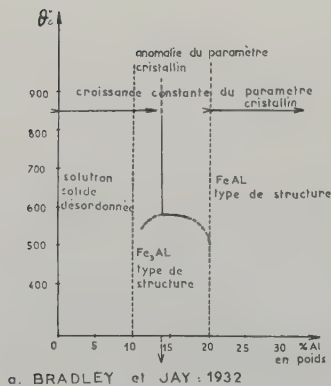
L'arsenal des méthodes classiques d'étude des diagrammes de transformation s'est fort heureusement complété au cours de ces dernières années par la microscopie électronique sur lames ultra-minces. Marcinkowski et Brown (26) ont

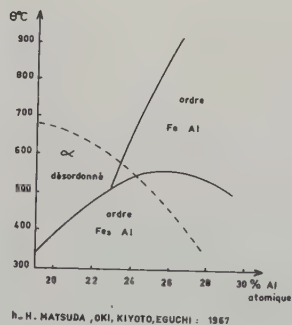
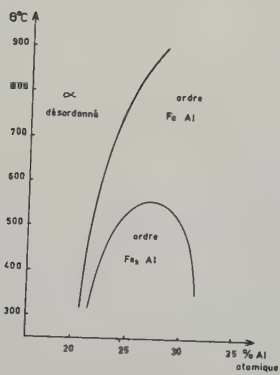
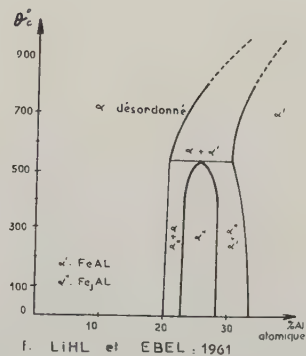
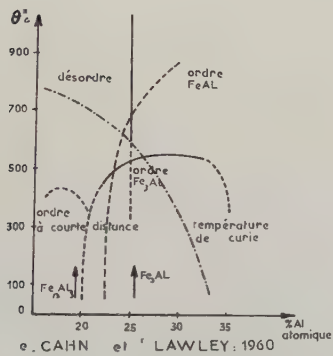
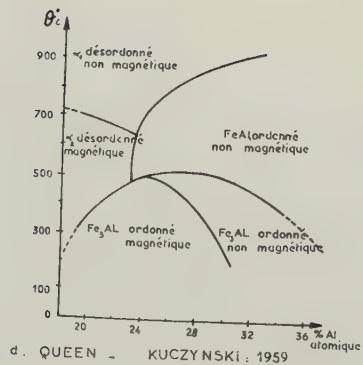
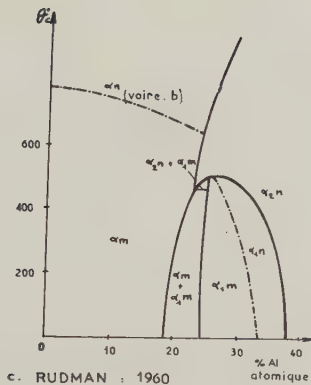
été les premiers en 1962 à examiner par transmission un alliage Fe-Al titrant 25,5 at. Al %. Ces auteurs ont limité leur travail à l'étude de la structure antiphase de cet alliage. Par la suite, Lütjering et Warlimont (27) ont réussi à observer une structure typiquement biphasée dans deux alliages hypostoéchiométriques. Par contre, Gjursevic et Morgand (28) attribuent aux alliages plus riches en aluminium, des transformations en phase unique qui se traduiraient par une disparition progressive du contraste antiphase avec la température.

Pour illustrer et résumer ce rapide exposé qui condense les résultats d'un très volumineux travail, nous présentons sur la figure 1 les principaux diagrammes publiés jusqu'à ce jour. L'examen de leurs divergences justifie pleinement notre décision de reprendre ces études en utilisant toutes les méthodes dont nous disposons et en portant un soin tout particulier à faire la synthèse des résultats que fournissent ces différentes méthodes.

FIGURE 1

Principaux diagrammes d'équilibre des alliages Fe-Al proposés pour le domaine 20 - 40 at. Al %.





PLAN

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 ELABORATION DES ALLIAGES

I.2 ANALYSES CHIMIQUES

I.3 ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

a - Mise en condition des alliages

b - Méthodes d'études

α - Alliages trempés

β - Four à haute température

γ - Mesures expérimentales des intensités diffractées

I.4 METHODES DILATOMETRIQUES ET THERMOMAGNETIQUES

a - Dilatométrie

α - Dilatométrie en température variable

β - Dilatométrie isotherme

b - Essais magnétiques

α - Mesure de la température de Curie

β - Mesure du moment magnétique

I.5 EXAMENS MICROGRAPHIQUES

a - Techniques d'amincissement

α - Amincissement mécanique

β - Amincissement électrolytique

b - Conditions d'examen au microscope électronique

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 - ELABORATION DES ALLIAGES

Nous avons préparé une vingtaine d'alliages à partir de fer électrolytique à 99,94 % et d'aluminium biraffiné à 99,9928 %.

Une partie de ces alliages a été obtenue dans un four à induction Balzers de 30 Kw. Dans ce cas, la fusion est faite dans des creusets d'alumine agglomérée à l'aluminate de calcium, ou mieux, dans des creusets d'alumine frittée RR de très haute pureté. Après brassage du métal en fusion, celui-ci est coulé directement dans une lingotière en cuivre refroidi à l'eau.

Nous avons élaboré également des alliages par fusion dans un four à arc à électrode non consommable en tungstène. Afin d'augmenter l'homogénéité de l'alliage, nous procédons à plusieurs fusions successives, le lingot étant manipulé directement sur la sole en cuivre refroidie du four.

L'ensemble des fusions est effectué sous une pression partielle d'argon de 500 torrs après plusieurs "lavages" successifs du four à l'argon.

Pour diminuer au maximum les risques de contamination au cours de la fusion, nous utilisons un getter constitué d'un filament de titane. Tous les alliages sont ensuite homogénéisés sous vide pendant 48 heures à 1050°C.

I.2 - ANALYSES CHIMIQUES

Un soin tout particulier a été pris pour connaître avec exactitude la composition chimique de nos alliages. Les zones biphasées étroites que l'on observe sur le diagramme que nous avons finalement obtenu (*figure 50*) montrent toute l'importance que présente la détermination très précise de la composition.

Dosage de l'aluminium

Nous avons dosé l'aluminium par une méthode complexométrique, utilisant la solution du sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétracétique (E D T A) ; le complexe formé est titré par une solution de chlorure de zinc.

L'analyse nécessite l'élimination complète du fer. Dans un premier stade, on insolubilise le fer sous forme d'hydroxyde à l'aide d'une solution de soude non carbonatée à 40 %. La précipitation des dernières traces est obtenue par action du cupferron en solution acide de chloroforme.

Le complexe stable EDTA-Al est formé à l'ébullition en milieu tamponné. Il est titré par une solution de chlorure de zinc, en présence de di-thizone.

Dosage du fer

Nous avons procédé également, et à titre de vérification, au dosage classique du fer par le bichromate de potassium en milieu sulfo-phosphorique.

Les résultats des analyses sont consignés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Composition des alliages - A - élaborés au four à arc
B - élaborés au four à induction

Alliages	Fer	Al		Alliages	Fer	Al	
	% poids	% poids	% atomes		% poids	% poids	% atomes
F ₂₁ A	92,2	7,8	15,0	F ₁₂ A	84,5	15,5	27,6
F ₉ A	89,4	10,6	19,8	F ₆ B	84,4	15,6	27,8
F ₁₈ A	89,0	11,0	20,5	F ₃ B	83,8	16,2	28,6
F ₁₄ A	88,1	11,9	22,0	F ₁₁ A	83,3	16,7	29,4
F ₁ B	87,4	12,6	23,1	F ₅ B	82,6	17,4	30,5
F ₇ B	86,9	13,1	23,8	F ₁₇ A	82,2	17,8	31,0
F ₁₃ A	86,4	13,6	24,7	F ₁₀ A	80,9	19,1	32,8
F ₂₂ A	86,1	13,9	25,0	F ₈ B	79,6	20,4	34,7
F ₁₉ A	85,8	14,2	25,6	F ₁₅ A	77,9	22,1	37,0
F ₂₀ A	85,5	14,5	26,0	F ₁₆ A	76,6	23,4	38,8
F ₄ B	85,1	14,9	26,7				

Dans le tableau 2, nous avons porté les principales impuretés avec leurs teneurs. Les dosages du carbone ont été faits dans les laboratoires des Fonderies de Pont-à-Mousson, ceux de l'azote dans les laboratoires des Aciéries de Pompey. Les teneurs des autres éléments sont fournies par le Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel du Commissariat à l'Energie Atomique (Direction des Applications Militaires).

TABLEAU 2

Teneurs maximales en impuretés

Eléments	C	N	O	Mn	Cu, Mg
Teneurs en p.p.m.	20	10	300	100	100

Nous avons déjà signalé (2) l'apparition accidentelle de raies supplémentaires sur certains clichés de diffraction des rayons X, obtenus sur alliages Fe-Al recuits. Nous avons alors attribué ces raies soit au carbure double de fer et d'aluminium Fe_3AlC soit au nitrure de fer Fe_4N , soit encore à un carbo-nitrure, pratiquement "indistinguables" aux rayons X. Nous avons montré depuis, avec la collaboration de J.P. KUCHLY (29), que de tels composés ne se forment pas au cours de l'élaboration de nos alliages, mais qu'ils résultent de la contamination des poudres d'alliages au cours des traitements thermiques ultérieurs. La phase supplémentaire ainsi obtenue possède une structure isomorphe à Fe_4N .

1.3 - ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES (2)

a - Mise en condition des alliages

Les analyses radiocristallographiques sont toutes effectuées à partir d'échantillons polycristallins. Après meulage sous alcool du lingot massif, nous recueillons des grains de poudre de dimensions inférieures ou égales à 40 microns.

Une partie de la poudre est placée sous vide en ampoules scellées de pyrex en vue des traitements thermiques de recristallisation et des essais de revenu à différentes températures. Une autre partie est comprimée sous une pression de l'ordre de $6t/cm^2$ pour former des plaquettes de $25 \times 20 \times 1,5 \text{ mm}^3$. Ces plaquettes sont utilisées d'une part dans la chambre de diffraction aux températures élevées, d'autre part pour la mesure, à température ordinaire, des intensités réfléchies.

Dans certains cas, nous nous efforçons de retenir les états d'équilibre de haute température par une trempe rapide. Nous employons des fours à régulation du type Chévenard en position verticale. Dans le domaine $200-600^\circ\text{C}$ où nous les utilisons, la température est constante à $\pm 1^\circ\text{C}$. Dès que l'ampoule parvient au contact du liquide de trempe (solution aqueuse de NaCl à 10 %) elle est broyée par une masselotte et la poudre d'alliage est dispersée dans le liquide. Dans le cas d'échantillons frittés, la trempe est effectuée directement dans le bac de trempe solidaire du four de recuit placé sous atmosphère d'hydrogène. Les vitesses moyennes de refroidissement atteintes par trempe des échantillons frittés sont de 290°C/sec .

b - Méthodes d'études

α - Alliages trempés

La détermination des lignes de transformation dans l'état solide est basée sur une méthode d'approches qui consiste à tremper les poudres d'alliage depuis des températures d'équilibre situées de part et d'autre de la température critique de transformation. L'intervalle minimum qui correspond finalement à cette température, est de $\pm 1^\circ\text{C}$.

L'examen qualitatif des clichés photographiques de diffraction X est aisé et précis grâce aux avantages de la chambre multiple en transmission de Guinier-de Wolff de $114,5 \text{ mm}$ de diamètre.

β - Four à haute température

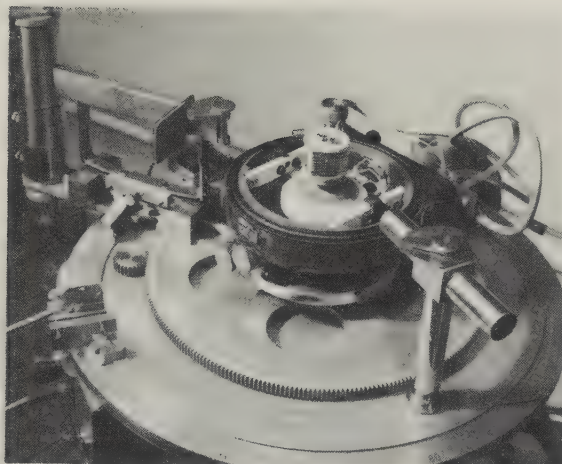
Des renseignements sur la position des lignes de transformation nous sont donnés également en nous plaçant dans les conditions mêmes de l'équilibre : les plaquettes d'alliage se trouvent sous vide dans l'enceinte d'un four Rigaku-Denki qui est adapté au diffractomètre à compteur (*figure 2a*). Nous avons utilisé le dispositif automatique de régulation programmée et d'enregistrement mis au point dans notre laboratoire par A. Pianelli (30). Les raies de surstructure de Fe_3Al et FeAl sont relativement faibles et nous avons dû apporter tous nos soins à éviter, dans toute la mesure du possible, les causes d'affaiblissement des faisceaux de rayons X. L'utilisation de fenêtres en mylar de $1,2 \cdot 10^{-2}$ mm d'épaisseur, permet un taux de transmission de l'ordre de 95 %. Les écrans thermiques en béryllium destinés à protéger ces fenêtres ont un coefficient de transmission de l'ordre de 90 %. Le filament chauffant produit des effets d'absorption et de diffusion qui ne sont pas chiffrables mais qui sont au moins aussi importants. Cependant, en utilisant le générateur de rayons X dans les meilleures conditions et en prenant une sensibilité élevée, nous sommes parvenu à faire un enregistrement tout à fait correct des raies de surstructure (*figure 2b*).

Nous avons rencontré également des difficultés pour connaître la valeur exacte de la température de la surface de l'échantillon irradiée par les rayons X. Le chauffage s'effectue surtout par rayonnement ce qui introduit des différences de températures importantes au niveau de l'échantillon placé dans le vide. Nous logeons le couple thermocoax dans un petit évidement ménagé au cours du frittage de la plaquette-échantillon. La soudure de ce couple est ainsi au contact pratiquement de la surface de l'échantillon c'est-à-dire de la zone qui est irradiée par les rayons X.

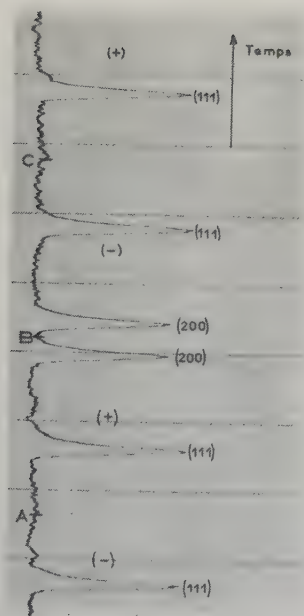
γ - Mesure des intensités diffractées

Les mesures sont effectuées avec le goniomètre de Berthold dont le montage en réflexion est schématisé sur la *figure 3*. Le rayonnement K_α du cobalt est isolé au moyen d'un monochromateur à lame de quartz courbe. L'échantillon,

FIGURE 2



a



b

- a - Four "Rigaku-Denki" monté sur la platine du goniomètre de Berthold. Le couvercle du four est enlevé ce qui permet d'observer le support et l'élément chauffant de l'échantillon.
- b - Enregistrement des réflexions (111) et (200) sur un alliage à 25,6 % chauffé à 400°C : le compteur balaie le domaine angulaire 15°-18° (parties AB, BC,)

FIGURE 3

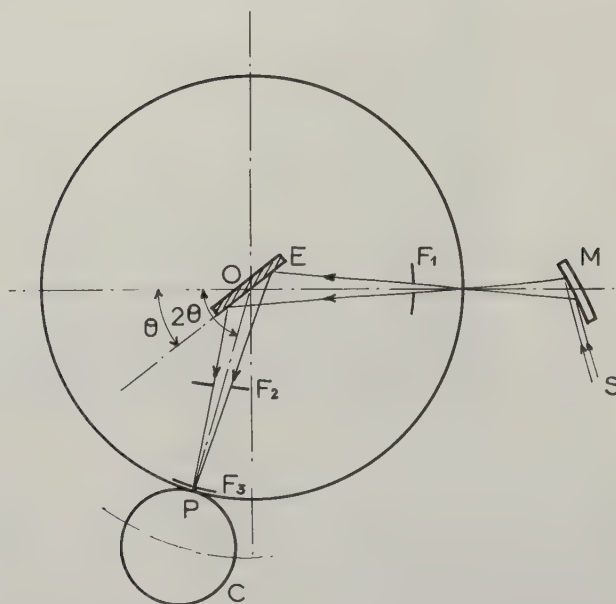


Schéma de montage du goniomètre à compteur :

S représente la source de rayons X, M le cristal monochromateur, E l'échantillon
C le compteur, F_1 , F_2 et F_3 des fentes, θ l'angle de Bragg, P le point de focali-
 sation du faisceau réfléchi.

placé au centre de la platine goniométrique, tourne à une vitesse rigoureusement constante autour de l'axe de son support. Le compteur est animé d'un mouvement de rotation uniforme dont la vitesse angulaire est double de celle de la préparation. La normale au plan de la préparation est bissectrice de l'angle formé par les rayons incidents et réfléchis. Dans ces conditions, le parcours des rayons X dans l'échantillon est indépendant de l'angle dès que la préparation est suffisamment épaisse pour absorber totalement le rayonnement. Le facteur d'absorption globale ne dépend donc pas de l'angle d'incidence. Le compteur de type semi-proportionnel

reçoit l'énergie quantique qui est amplifiée puis directement enregistrée au moyen d'un potentiomètre galvanométrique. On obtient ainsi la répartition angulaire de la somme intensité diffractée intensités diffusées. Les intensités intégrales s'obtiennent en utilisant directement un numérateur d'impulsions.

Il est évidemment indispensable d'assurer une excellente stabilité de l'intensité du faisceau des rayons X incident. Nous avons vérifié que l'alimentation stabilisée du générateur entraîne une stabilité satisfaisante de l'intensité du faisceau au cours d'une période de quelques heures.

Dans le cas du comptage, l'erreur statistique dépend de la valeur absolue de l'intensité diffractée. On sait que cette erreur, due aux fluctuations d'origine quantique, est de $1/\sqrt{N}$, N désignant le nombre total d'impulsions. Pour augmenter au maximum l'intensité du faisceau incident, nous nous sommes astreint d'une part à maintenir l'anticathode parfaitement propre et d'autre part à irradier le plus grand volume possible de la substance. Par ailleurs, nous explorons les domaines de réflexion sélective à des vitesses de rotation du compteur aussi faibles que possible, par exemple 1/10 ou 1/30 de degré à la minute.

La fréquence maximale de comptage n'excède jamais 800 coups/sec. Avec notre installation de détection qui a un temps mort de 15 μ s, l'écart à la linéarité dans le nombre de quanta compté, reste inférieur aux erreurs de comptage d'origine statistique. Dans les conditions les plus défavorables et compte tenu des faibles intensités à mesurer, l'erreur totale n'excède pas 4 %.

I.4 - METHODES DILATOMETRIQUES ET THERMOMAGNETIQUES

a - Dilatométrie

Les essais dilatométriques sont effectués sur des éprouvettes d'environ 30 mm de longueur et 3 mm de diamètre. La mise en forme de ces éprouvettes est souvent délicate par suite de la fragilité et de la dureté des alliages. Dans le cas des fortes teneurs en aluminium, nous avons souvent été contraint de remplacer l'usinage classique par un meulage. Nous avons enregistré les phénomènes de

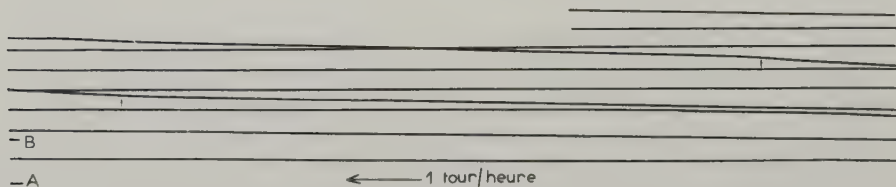
variation de volume soit en température lentement variable soit en condition isotherme pour différentes températures de revenu.

α - Dilatométrie en température variable

Les variations de volume sont enregistrées à l'aide d'un micro-dilatromètre absolu de Chévenard, de taux d'amplification 1200. La tête dilatométrique comprend deux leviers optiques dont l'un amplifie la dilatation de l'échantillon étudié, l'autre celle d'un témoin. L'enregistrement d'anomalies dans les variations de longueur de ce dernier représente les fluctuations éventuelles de température. La *figure 4* reproduit l'enregistrement des deux courbes.

L'échantillon et le témoin sont placés côte à côte dans un support en silice. Nous plaçons un thermocouple chromel-alumel au contact direct avec

FIGURE 4



Enregistrement dilatométrique obtenu au microdilatomètre de Chévenard au cours d'un chauffage. Les flèches indiquent le passage $\text{Fe}_3\text{Al} \rightarrow (\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$.

courbe A : dilatation de l'échantillon témoin.

courbe B : dilatation d'un alliage FeAl à 28,6 at. Al %.

Vitesse de chauffage : $0,6^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Vitesse de rotation du moteur : 1 T/h.

sensibilité : $\times 1200$ en longueur.

ce support. L'ensemble, qui est sous vide dans une gaine en silice, est introduit dans la partie centrale d'un four à régulation. Nous avons vérifié que, dans cette zone, l'écart de température n'excède pas $0,5^{\circ}\text{C}$ sur une distance de 40 mm.

Nous avons équipé le four à régulation d'un programme assurant un chauffage ou un refroidissement à la vitesse constante de $0,6^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Nous nous sommes assuré que, dans ces conditions, l'état d'équilibre des échantillons est pratiquement atteint en effectuant des maintiens isothermes entre les périodes de chauffage ou de refroidissement.

β - Dilatométrie isotherme

Avant d'effectuer le maintien isotherme, nous effectuons une trempe rapide de l'éprouvette depuis la température de 600°C . Le bain de trempe est constitué d'une solution aqueuse glacée à 10 % NaCl. La vitesse moyenne de refroidissement mesurée est de l'ordre de $230^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.

Nous utilisons, pour enregistrer les transformations, un dilatomètre électronique constitué d'un capteur inductif de déplacement Philips type PR 9310, associé à un pont de mesure Philips PR 9304. Les variations de longueur de l'éprouvette parviennent au capteur électromagnétique dont la réponse est transmise, par l'intermédiaire d'un amplificateur de tension continue, à un enregistreur galvanométrique à suiveur de spot Sefram type BGD.

Cet ensemble dilatométrique nous permet de réaliser des taux d'amplification de plus de 5000, nécessaires à nos mesures.

Le système échantillon-support est celui qui a été mis au point par M. Degois (31) : l'éprouvette est placée verticalement sur un support rigide en silice, constitué d'une plaquette soudée perpendiculairement à deux tiges ; le support est solidaire du porte-capteur en laiton.

La mise en température de l'éprouvette est réalisée par immersion

de l'ensemble éprouvette-support dans un creuset contenant du plomb fondu ; l'immersion s'effectue rapidement grâce au déplacement rapide du four vers le haut.

L'utilisation d'un taux d'amplification élevé oblige à prendre un certain nombre de précautions :

- la régulation thermique du bain métallique est obtenue par un régulateur galvanométrique en "tout ou rien". La soudure du thermocouple chromel-alumel est placée au voisinage immédiat de l'élément chauffant du four. Un deuxième thermocouple, placé dans le bain métallique, montre, par l'intermédiaire d'un pyromètre potentiométrique ou mieux, d'un enregistreur Sefram, que la température ne dérive pas plus de 2°C au cours d'un revenu de plusieurs jours.
- le support rigide en laiton qui maintient le système de dilatation et le capteur de déplacement, est muni d'une tête à refroidissement pour neutraliser l'échauffement par rayonnement dû au four. Nous avons dû veiller à ce que l'eau du circuit de refroidissement conserve une température et une pression constantes.
- il est indispensable également qu'aucune variation importante de la température ambiante n'intervienne au cours d'un enregistrement dilatométrique.

La *figure 5a* est le schéma général de l'installation utilisée. La *figure 5b* représente l'allure d'un enregistrement obtenu dans ces conditions.

b - Essais magnétiques

Les alliages fer-aluminium utilisés sont riches en fer et de ce fait, présentent des transformations magnétiques. Nous avons pensé obtenir, à

FIGURE 5

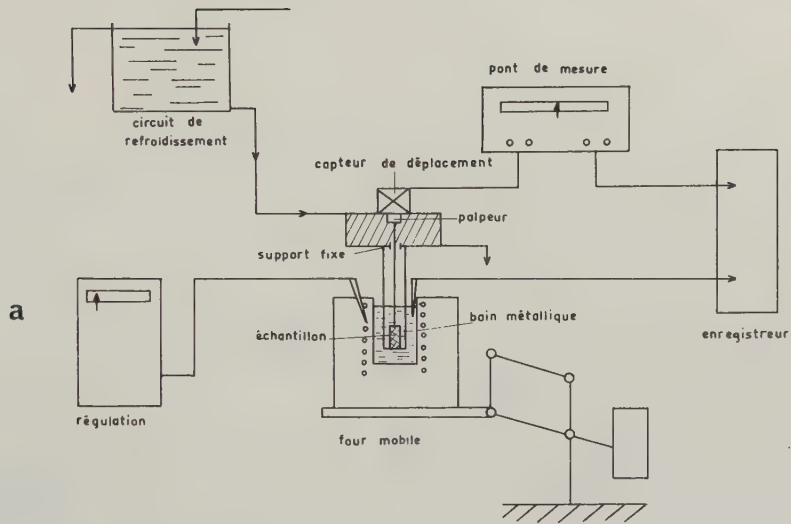
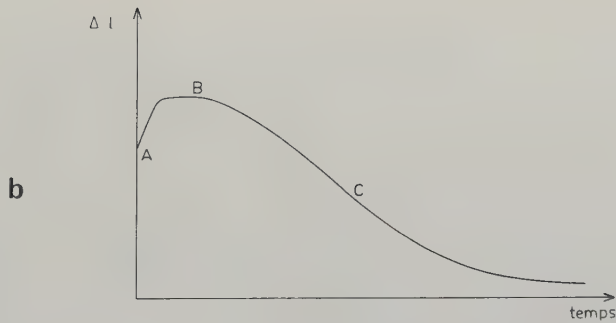


Schéma de l'installation du dilatomètre électronique de revenu isotherme



Courbe d'enregistrement de dilatométrie isotherme

A : Mise en température

B : Période d'incubation

C : Transformation

partir de propriétés magnétiques, d'utiles renseignements concernant l'allure du diagramme de transformation.

α - Mesure de la température de Curie

Toutes les mesures thermomagnétiques ont été réalisées dans les laboratoires du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S. à Vitry-sur-Seine ; nous tenons à remercier ici Messieurs MICHEL et FRUCHART pour leur obligeance.

Les variations d'aimantation sont enregistrées en fonction de la température. La poudre est scellée sous vide dans de petites ampoules en pyrex qu'on place dans l'entrefer d'un électroaimant. Le champ employé est de l'ordre de 200 gauss. Un petit four à résistance électrique coiffe le porte-échantillon qui est traversé par un couple thermoélectrique très fin en platine-platine rhodié 10 %. L'intensité d'aimantation, ainsi que la température correspondante, sont données simultanément par un millivoltmètre électronique Meci.

β - Mesure du moment magnétique

De petits échantillons taillés en forme de cylindre sont placés dans un champ magnétique uniforme et intense, de l'ordre de 3.10^4 Oe. L'extraction rapide de l'échantillon de ce champ produit une variation de flux qui induit un courant dans une bobine. Ce courant est mesuré à l'aide d'un galvanomètre balistique.

Le moment à saturation à une température T° , $(J_{T,\infty})$ et le moment absolu $(J_{O,\infty})$, sont obtenus par les lois d'approches bien connues :

$$J_{T,\infty} = J_{T,H} \left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

$$J_{O,\infty} = J_{T,\infty} (1 - a T^{2/3} \dots)$$

Dans le premier cas, il suffit d'extrapoler à $1/H = 0$ la courbe tracée pour différentes valeurs du champ. La deuxième loi nécessite l'extrapolation à $T = 0$ de la courbe obtenue pour une série de températures.

Pour obtenir une valeur absolue du moment, il est nécessaire, dans notre cas d'effectuer différentes corrections et étalonnages. En particulier, le circuit induit est étalonné en valeur absolue en mesurant la déviation du galvanomètre balistique qui correspond à l'extraction du champ d'une bobine de caractéristiques connues. Il faut également tenir compte des corrections d'images magnétiques et du champ démagnétisant.

I.5 - EXAMENS MICROGRAPHIQUES

L'examen au microscope optique ne nous a conduit à aucune micro-structure significative bien que nous ayons essayé de nombreux réactifs chimiques et même l'attaque par bombardement ionique. Par contre, l'examen au microscope électronique sur lames minces permet d'observer des structures à domaines antiphases (26). Nous avons dû résoudre au préalable le délicat problème de la préparation des échantillons sous la forme de lames ultra-minces.

a - Techniques d'amincissement

α - Amincissement mécanique

Des lamelles dont l'épaisseur est de 2,5 à 2 mm sont débitées par tronçonnage du lingot d'alliage. Nous les soumettons à un premier amincissement mécanique en utilisant des abrasifs sur papier paraffiné d'autant plus fins que l'opération est plus avancée. Nous travaillons dans l'eau pour limiter l'échauffement superficiel de l'échantillon. L'amincissement mécanique est parachevé par une abrasion à la pâte de diamant de 6μ. Nous obtenons ainsi des plaquettes dont l'épaisseur est voisine de 8/100e de mm. Les traitements thermiques de recristallisation, les revenus et les trempes, sont effectués sur ces plaquettes.

β - Amincissement électrolytique

La cuve d'électrolyse est un b cher de 1000 cm³ dans lequel plongent deux cathodes cylindriques en acier inoxydable. L'anode, constituée par l'échantillon, est maintenue verticalement.

Les conditions optimales de dissolution sont déterminées pour chaque alliage par enregistrement préalable des variations de l'impédance anodique Z en fonction de la tension, suivant la méthode de B. Jungmann (32). Nous avons d'abord recherché la composition optimale de l'électrolyte, vérifié que la température de 14 C donne une impédance suffisamment élevée et déterminé la tension optimale de dissolution dans ces conditions en cherchant la tension pour laquelle le maximum des courbes $|Z| = f(t)$ est le plus élevé. Nous avons toujours utilisé des bains pratiquement neufs ce qui nous affranchissait du problème du vieillissement. Finalement, les meilleures conditions de l'électrolyse sont :

- composition HCH_3CO_2 800 cm³

HClO_4 50 cm³

- tension de polissage : de 9 à 12 volts selon la teneur en aluminium.

De bons résultats ont également été obtenus pour les alliages les plus riches en fer en utilisant une solution à 10 % d'acide perchlorique dans l'éther monobutylique de l'éthylène glycol.

b - Conditions d'examen au microscope électronique

Nous utilisons le microscope électronique Philips EM 200, fonctionnant sous une tension d'accélération des électrons de 100 KV. Les accessoires qui équipent ce microscope ont été particulièrement précieux :

- la platine porte-objet chauffante nous permet d'une part

d'effectuer des revenus in situ et de vérifier que l'équilibre est pratiquement atteint à une température donnée, d'autre part de suivre l'évolution des transformations au cours d'un chauffage ou d'un refroidissement. La température de la grille porte-object est mesurée avec un thermocouple Pt-Pt Rh très fin ; elle n'indique pas la température réelle de la surface d'échantillon observée. La contribution du chauffage direct par le faisceau électronique n'est jamais négligeable. L'évacuation de chaleur par conduction n'est pas reproductible car elle dépend de la qualité du contact thermique échantillon-grille. Cependant, dans le meilleur cas, nous avons observé des écarts de la température du palier de transformation de l'ordre de 5°C et, dans le pire, des écarts de 15°C. La température réelle de l'échantillon est toujours inférieure à la température indiquée.

- Le dispositif d'anticontamination par azote liquide permet de piéger les différentes vapeurs d'impuretés présentes dans le corps du microscope. Il est particulièrement utile dans le cas où l'échantillon est porté à une température élevée.
- Le support goniométrique rend possibles des variations de l'inclinaison de l'objet de 60°. Il est évidemment indispensable pour les études de contraste. Nous avons utilisé très souvent la technique d'examen en fond noir de Bragg qui permet d'obtenir un contraste remarquable. En particulier, elle révèle les parois antiphases dans d'excellentes conditions et elle est très sensible aussi bien aux différences dans la nature des phases qu'aux différences d'orientation.

PLAN

CHAPITRE II - ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE TRANSFORMATION DES ALLIAGES Fe-Al A MOINS DE 40 AT. Al % PAR LA METHODE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

II.1 - RAPPELS SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES Fe-Al

a - Généralités

b - Mise en évidence des structures

II.2 - OBSERVATION DE L'APPARITION OU DE LA DISPARITION DES RAIES DE DEBYE-SCHERRER DES SURSTRUCTURES Fe₃Al ET FeAl

a - Sur alliages trempés

b - Sur alliages maintenus dans leur état d'équilibre

II.3 - INTENSITES DIFFRACTEES

a - Variations de l'intensité réfléchie en fonction
de la température

α - Alliages trempés

β - Examen direct des alliages à la température
d'équilibre

- b - Variations de l'intensité diffractée en fonction de la composition le long de différentes isothermes

II.4 - DETERMINATION DU DEGRE D'ORDRE A GRANDE DISTANCE

- a - Définition des paramètres d'ordre
- b - Expression théorique des intensités diffractées
- c - Variations du paramètre S_2 en fonction de la température
- d - Variations des paramètres S_1 et S_2 en fonction de la composition

II.5 - TRACE DU DIAGRAMME DE TRANSFORMATION

CHAPITRE II

ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE TRANSFORMATION DES ALLIAGES FER-ALUMINIUM A MOINS DE 40 AT. % Al PAR LA METHODE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

II.1 - RAPPELS SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES Fe-Al

a - Généralités

Nous connaissons, depuis les travaux de Bradley et Jay (1), trois types de structures d'équilibre dans le domaine de composition 0-50 at. Al % :

- les alliages de faible teneur en aluminium sont constitués par une solution solide de substitution totalement désordonnée de l'aluminium au fer. La structure de la maille cubique centrée appelée α désordonnée, est décrite dans le Strukturbericht sous la référence A_2 .
- aux teneurs en aluminium proches de la composition stoechiométrique 25 at. Al %, la substitution des atomes dans la maille ne se fait plus au hasard. Les atomes Al tendent à occuper des sites dont les positions sont définies par une loi de périodicité. Il résulte de cette disposition ordonnée des atomes, une surstructure

qui se caractérise par une énergie interne de configuration minimale. Pour des températures n'excédant pas 550°C, il se forme la surstructure de type Fe₃Al, décrite dans le S.B. sous la référence DO₃.

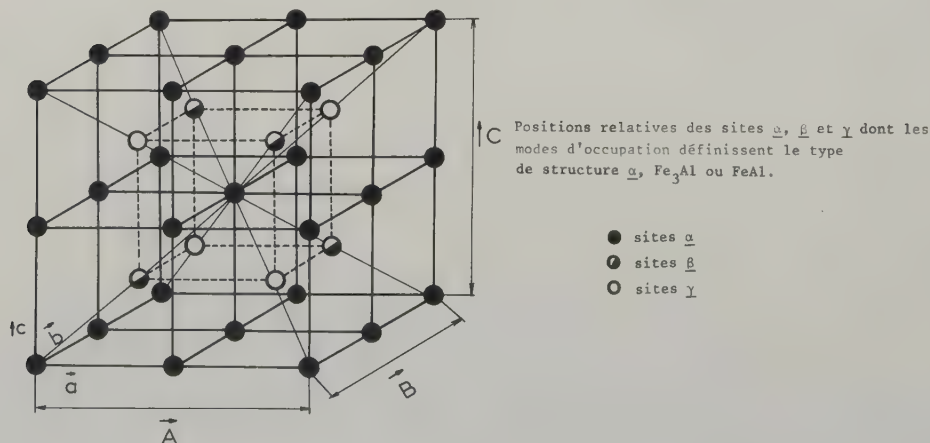
- Pour des températures supérieures, il se forme la surstructure de type FeAl, décrite sous la référence B₂. Cette surstructure se retrouve dans tout le domaine de température étudié pour les alliages dont la teneur approche 50 at.Al %.

La description des trois types de surstructure est aisée si l'on considère la maille multiple d'ordre 8 de la maille primitive du fer α. Elle est définie par

$$\begin{aligned}\vec{A} &= 2 \vec{a} \\ \vec{B} &= 2 \vec{b} \\ \vec{C} &= 2 \vec{c}\end{aligned}$$

$\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ étant les vecteurs élémentaires de la maille primitive. Le réseau cristallin peut se subdiviser en 3 sous-réseaux α , β et γ : la répartition dans l'occupation des sites par des atomes Fe et Al définit le type de structure (*figure 6*).

FIGURE 6



Les noeuds des sous-réseaux ont pour coordonnées :

$$\begin{array}{l}
 \alpha \left\{ \begin{array}{l} p \quad q \quad r \\ p + \frac{1}{2}, q + \frac{1}{2}, r + \frac{1}{2} \\ p + \frac{1}{2}, q, r \\ p, q + \frac{1}{2}, r \\ p, q, r + \frac{1}{2} \\ p + \frac{1}{2}, q + \frac{1}{2}, r \\ p, q + \frac{1}{2}, r + \frac{1}{2} \\ p + \frac{1}{2}, q, r + \frac{1}{2} \end{array} \right.
 \end{array}$$

$$\beta \left\{ \begin{array}{l} p + \frac{1}{4}, q + \frac{1}{4}, r + \frac{1}{4} \\ p + \frac{3}{4}, q + \frac{3}{4}, r + \frac{1}{4} \\ p + \frac{3}{4}, q + \frac{1}{4}, r + \frac{3}{4} \\ p + \frac{1}{4}, q + \frac{3}{4}, r + \frac{3}{4} \end{array} \right.$$

$$\gamma \left\{ \begin{array}{l} p + \frac{3}{4}, q + \frac{1}{4}, r + \frac{1}{4} \\ p + \frac{1}{4}, q + \frac{3}{4}, r + \frac{1}{4} \\ p + \frac{1}{4}, q + \frac{1}{4}, r + \frac{3}{4} \\ p + \frac{3}{4}, q + \frac{3}{4}, r + \frac{3}{4} \end{array} \right.$$

b - Mise en évidence des structures

Nous différencions les structures par leur spectre de diffraction des rayons X ou des électrons. Pour les trois types de structure décrits à partir de la maille de la figure 6, le vecteur réciproque $\vec{g} = \langle h, k, l \rangle$ est associé aux indices de Miller suivants :

- structure A_2 : $h + k + l = m. \text{ de } 4$

Les réflexions (220), (400), ... sont appelées réflexions fondamentales F

- structure B_2 : $h \ k \ l$ tous pairs, telles (200), (220), (222), (400)...

- structure DO_3 : $h \ k \ l$ tous pairs et tous impairs, telles (111), (200), (220), (311), (222), (400) ...

Les réflexions qui apparaissent aux côtés des réflexions fondamentales F

sont appelées réflexions de surstructure ; nous les notons respectivement S_{SI} dans le cas des $h k l$ pairs et S_{SII} dans le cas des $h k l$ impairs. Les réflexions S_{SI} sont donc spécifiques d'un ordre B_2 (FeAl) et S_{SII} d'un ordre DO_3 (Fe_3Al).

Dans le schéma de la *figure 7*, nous avons représenté les spectres de diffraction X de nos alliages : on voit que les réflexions $\underline{F}$ sont communes aux structures A_2 , B_2 et DO_3 , que les réflexions S_{SI} sont communes à B_2 et DO_3 , et que les réflexions S_{SII} sont spécifiques à DO_3 .

Le tableau 3 résume ces propriétés :

TABEAU 3

Structure	Indices de Miller	Type de réflexion
A_2	$h + k + l = m. \text{ de } 4$	F
B_2	$h, k, l \text{ pairs}$	S_{SI}, F
DO_3	$h, k, l \text{ pairs et impairs}$	S_{SII}, S_{SI}, F

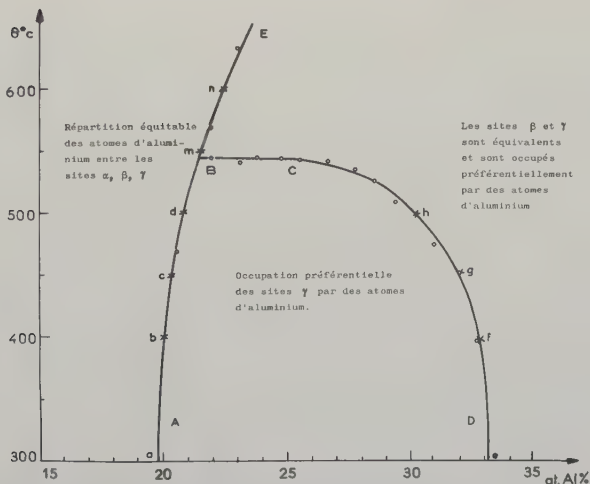
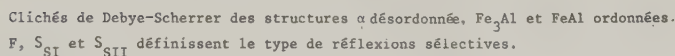
II.2 - OBSERVATION DE L'APPARITION OU DE LA DISPARITION DES RAIES DE DEBYE-SCHERRER DES SURSTRUCTURES Fe_3Al ET FeAl (33)

a - Sur alliages trempés

Comme le montre le tableau 3, nous pouvons atteindre des limites de phases par un simple examen qualitatif des spectres de diffraction en observant la présence ou l'absence des réflexions caractéristiques F, S_{SI} ou S_{SII} .

Le tracé de la *figure 8* résulte de ces observations faites sur les clichés obtenus à la chambre photographique Guinier-de Wolff à partir d'alliages

FIGURE 7



(111), (311), pour la ligne BCD

b - Sur alliages maintenus dans leur état d'équilibre

Dans le but de nous affranchir des aléas de la trempe, nous avons réalisé le même travail à l'aide de l'installation de radiocristallographie aux températures élevées. La température de transition est la température à laquelle apparaissent ou disparaissent les réflexions de surstructure de type S_{SI} ou de type S_{SII} . La plus grande difficulté est qu'elles se distinguent parfois très mal du fond continu lorsque leurs intensités sont relativement faibles.

Les points que nous obtenons par cette méthode ne se placent sur le contour ABCD de la *figure 8* que pour les alliages de teneur comprise entre 23,1 et 26,7 at. Al % c'est-à-dire pour des teneurs relativement proches de la composition remarquable 25 at. Al % (tableau 4_I). Nous attribuons ce fait à une diminution de l'intensité des raies S_{SII} due à une chute importante du degré d'ordre à grande distance de la phase de type Fe_3Al . Nous appuyons cette interprétation sur les observations faites par Gantois (34) dans le cas des alliages Au-Cu-Ni : un refroidissement de 0,5°C/sec. suffit pour conserver le rapport des phases $[I]/[a]$ de l'alliage Au-Cu-Ni à 5 at. Ni % mais la valeur du degré d'ordre n'est conservée que si le refroidissement s'effectue à une vitesse supérieure à 220°C/sec. Il faut penser que, dans les alliages Fe-Al, interviennent des phénomènes analogues c'est-à-dire, en particulier, qu'il existe deux vitesses de refroidissement critiques entre lesquelles le rapport des phases se conserve alors que le degré d'ordre de la phase partiellement ordonnée à grande distance croît (2). Il en résulte une exaltation de l'intensité des raies S_{SII} qui se traduit finalement par un accroissement de la sensibilité de détection de la phase de type Fe_3Al .

Nous expliquons d'ailleurs par des considérations analogues l'allure de la courbe obtenue par Lawley et Cahn (4) à la place du palier de transformation. Cette courbe représente la diminution de sensibilité de détection de la phase Fe_3Al à la température d'équilibre.

On voit que, dans ce cas particulier, la trempe suivie d'une étude à la température ordinaire, se révèle plus efficace que l'examen direct à la

température d'équilibre.

TABLEAU 4

Températures critiques de transformation $\text{Fe}_3\text{Al} \rightleftharpoons \text{FeAl}$ (ou α) obtenues :

I - par notre étude : a - sur échantillons trempés
b - à la température d'équilibre

II - par Sykes et Evans

III - par McQueen et Kuczinski

IV - par Lawley et Cahn

I			II		III		IV	
at. Al %	T_c		at. Al %	T_c	at. Al %	T_c	at. Al %	T_c
	a	b						
	(°C)			(°C)		(°C)		(°C)
20,5	464				19,9	360		
22,0	547				21,7	460		
23,1	544	{ 546 544 548	23,7	550	22,5	475		
23,8	546	{ 543 546 543	24,3	546 548	23,5	500	23,5	527
24,7	546	{ 546 544	24,8	542	24,7	515	24,8	540
25,6	545	{ 545 548 545	25,0	537 538 540			25,5	542
26,0	546		25,3	553 556	26,0	520		
26,7	544	{ 540 545			26,9	520	26,5	548
27,6	538		27,4	545 545			27,8	550
28,6	528							
29,4	512		29,8	518	29,5	490	29,9	547
30,4	500							
31,0	479							
32,8	398				33,6	420	34,8	528

Le tableau 4 permet de comparer nos résultats à ceux des autres auteurs en ce qui concerne la transition $\text{DO}_3 \rightleftharpoons \text{B}_2$ (21) (10) (4). On constate tout d'abord que les mesures de chaleur spécifique de Sykes et Evans (21) conduisent à des températures de transformation qui oscillent fortement autour d'une valeur moyenne de 548°C. Dans les autres cas (4) (10) et (22) (24), les températures accusent un maximum pour des compositions généralement supérieures à 25 at. Al %. Nous verrons par la suite que le maximum d'intensité des raies S_{SII} correspond précisément à une teneur de 25,6 at. Al %. Suivant les auteurs, nous notons également des écarts très importants dans la température de transition pour un même alliage. Nous pensons expliquer ce fait par une influence éventuelle des facteurs suivants :

- présence d'éléments sous forme d'impuretés. Klodzinski (35) a montré que de très faibles additions de Ni, Co ou Ti à l'alliage Fe_3Al , entraînaient un important déplacement du palier de transformation.
- incertitude sur la composition chimique des alliages
- sensibilité de détection insuffisante pour certaines méthodes expérimentales.

Nous nous proposons de montrer dans les deux paragraphes suivants que l'étude des variations de l'intensité diffractée en fonction de la température et surtout en fonction de la composition, permet de compléter le diagramme de la figure 8 établi à partir de la seule identification des spectres de diffraction des structures du type α , Fe_3Al et FeAl .

L'intensité globale I que l'on enregistre comprend l'intensité I_1 des réflexions normales de Debye-Scherrer et l'intensité I_2 du fond continu de diffusion :

$$I = I_1 + I_2$$

Nous nous limiterons ici à l'étude de I_1 .

II.3 - INTENSITES DIFFRACTEES

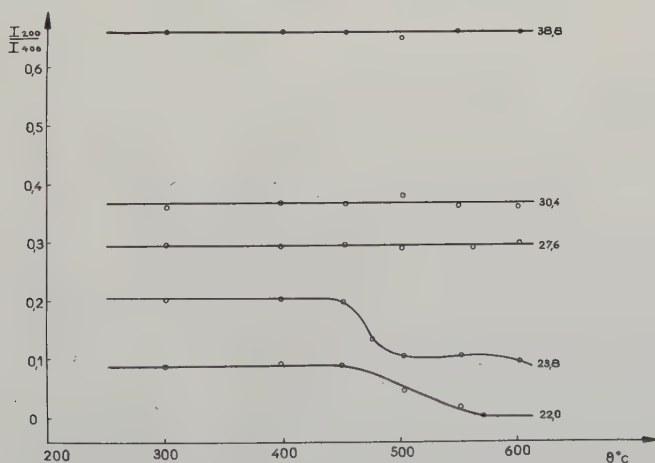
a - Variations de l'intensité réfléchie en fonction de la température

α - Alliages trempés

Les courbes des figures 9 et 10 donnent, pour certaines compositions, les variations relatives, en fonction de la température, de l'intensité diffractée respectivement pour les réflexions (200) - type S_{SI} - et (111) - type S_{SII} .

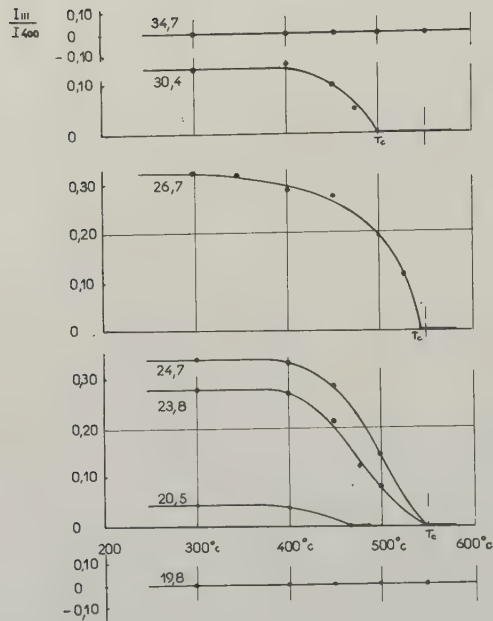
On remarque en particulier que l'intensité de la réflexion (200) (figure 9) reste pratiquement constante quelle que soit la température de début de trempe pour tous les alliages qui contiennent plus de 27,6 at. Al %. On voit sur la figure 10 que l'intensité de la réflexion (111) décroît sensiblement à partir de 400°C et s'annule pour les températures critiques déterminées par le contour ABCD de la figure 8.

FIGURE 9



Variations, en fonction de la température initiale de trempe, du rapport d'intensité I_{200}/I_{400} pour différents teneurs en aluminium.

FIGURE 10



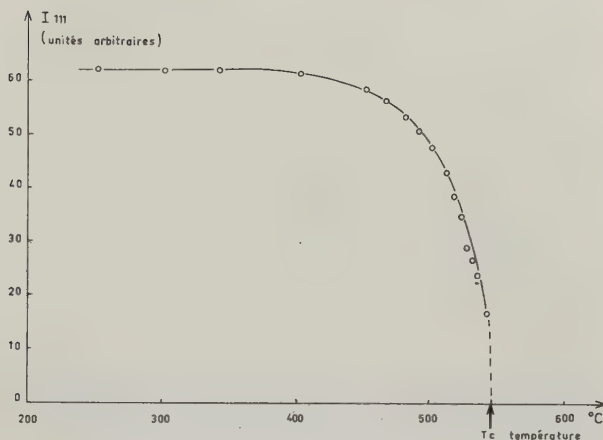
Variations, en fonction de la température de trempe, du rapport d'intensité I_{111}/I_{400} pour différents teneurs en aluminium.

β - Examen direct des alliages à la température d'équilibre

La courbe de la *figure 11* représente les variations de l'intensité diffractée pour la raie (111) enregistrées directement au cours du chauffage de l'alliage contenant 25,6 at. Al %.

On observe, comme précédemment sur alliage trempé, une diminution de l'intensité diffractée à partir de 400°C environ. Cette diminution s'accroît

FIGURE 11



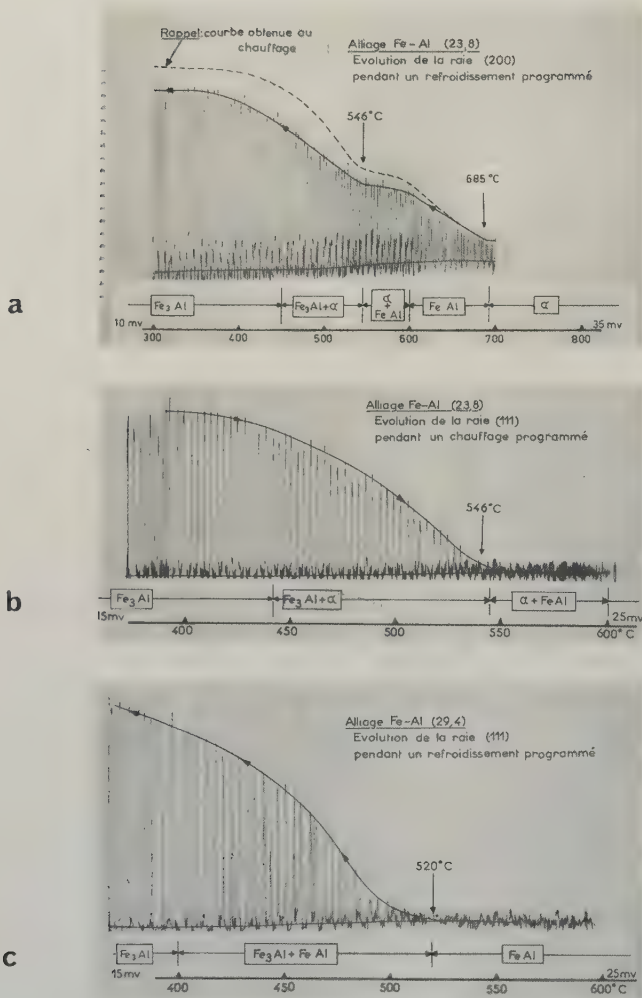
Variations, en fonction de la température, de l'intensité de la raie (111) pour l'alliage contenant 25,6 at. Al % au cours de son chauffage dans le four.

à l'approche de la température critique de transformation et la courbe de variations présente une légère discontinuité à cette température.

Les enregistrements de la *figure 12* montrent les variations de l'intensité diffractée et de l'intensité diffusée pour les alliages de teneurs 23,8 et 29,4 at. Al % :

- on remarque une nette perturbation dans l'intensité diffractée (200) au passage du palier de transformation (*figure 12 a*) Au delà de 600°C , l'intensité tend rapidement vers une limite qui correspond à une raie parasite d'oxyde coïncidant pratiquement avec la raie (200) de l'alliage.
- l'examen attentif du profil du fond continu de diffusion (*figures 12 a, b et c*) permet de définir des domaines de températures pour lesquels nous observons une augmentation sensible de l'intensité diffusée. Cette intensité supplémentaire doit être

FIGURE 12



Variations, en fonction de la température, des intensités diffractées des raies (111) et (200) et de l'intensité diffusée dans le fond continu.

(vitesse de chauffage : 0,2°C/mm.)

a et b : alliage à 23,8 at. Al %

c : alliage à 29,4 at. Al %

Nous avons rapporté sur cette figure les limites de phases du diagramme d'équilibre de la figure 49.

attribuée, sans aucun doute, à un désordre de substitution, mais nous ne pouvons pas en déduire comme l'a fait Gantois (36) dans le cas des alliages Au-Cu-Ni et comme l'ont fait Frantz et Gantois (37) dans celui des alliages CdMg, à la coexistence d'une phase désordonnée et de la phase ordonnée. Il pourrait très bien s'agir simplement d'une diffusion due à l'ordre à courte distance dans la phase ordonnée Fe_3Al .

b - Variations de l'intensité diffractée en fonction de la composition le long de différentes isothermes (33) (38)

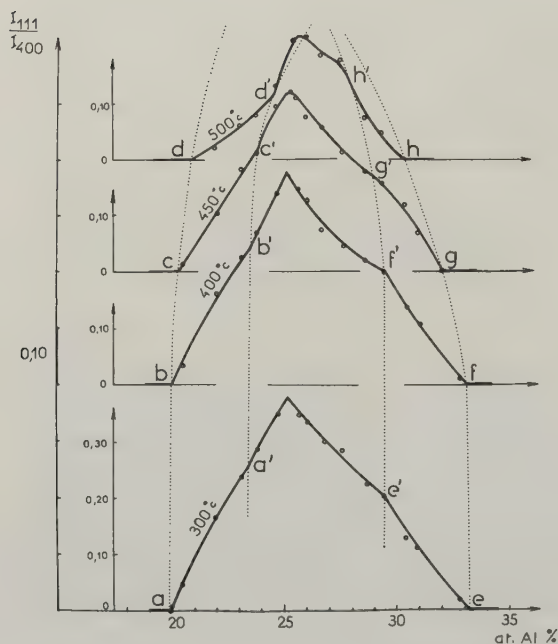
Afin de mettre en évidence d'éventuelles discontinuités dans les variations des intensités diffractées en fonction de la composition, nous considérons un certain nombre d'isothermes situées dans le domaine de température $300^\circ - 600^\circ\text{C}$. Le tracé précis de ces courbes exige évidemment de faire des mesures sur un très grand nombre d'alliages.

La figure 13 donne, en valeurs relatives, les courbes de variation, en fonction de la composition, de l'intensité de la raie (111) pour les températures de 300° , 400° , 450° et 500°C .

Ces courbes font apparaître :

- des points a b c d et e f g h qui correspondent au contour ABCD déjà établi sur le diagramme de la figure 8.
- un maximum d'intensité pour des teneurs légèrement supérieures à 25 at. Al % ; ce maximum se situe à 25,3 % pour l'isotherme 300°C et à 25,6 at. % pour l'isotherme 500°C . Cet écart à la stoechiométrie a été observé dans de nombreux autres diagrammes binaires. Dans le cas des alliages Fe-Al, il expliquerait que les auteurs, qui ont établi une courbe de transformation à maximum aplati, observent ce maximum à une composition légèrement supérieure à la composition stoechiométrique.
- des points remarquables situés de part et d'autre des maxima d'intensité et définissant les courbes a' b' c' d' et e' f' g' h'.

FIGURE 13

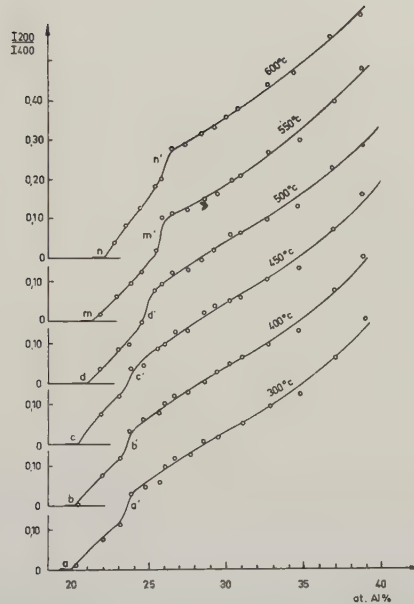


Courbes isothermes de variations du rapport d'intensité I_{111}/I_{400} en fonction de la teneur en aluminium des alliages.

Les variations relatives de l'intensité de la raie (200), pour les températures de 300°, 400°, 450°, 500°, 550° et 600°C, sont représentées sur la figure 14. Nous retrouvons les points a b c d et a' b' c' d' précédents. Pour les isothermes 550° et 600°C, nous définissons de la même façon des points notés m, n et m', n'. Par contre, les courbes de variations ne subissent aucune discontinuité apparente dans la région des fortes teneurs en aluminium.

On voit que les courbes de variations de l'intensité diffractée en fonction de la composition permettent de retrouver les lignes ABE et CD et d'introduire des nouvelles lignes de transformation qui, dans l'interprétation biphasée du diagramme, seront les conjuguées de ces lignes.

FIGURE 14



Courbes isothermes de variations du rapport d'intensité I_{200}/I_{400} en fonction de la teneur en aluminium des alliages.

II.4 - DETERMINATION DU DEGRE D'ORDRE A GRANDE DISTANCE

Dans ce paragraphe, nous décrivons les transformations des alliages en utilisant la grandeur intensive S , degré d'ordre à grande distance. Nous utilisons pour la surstructure $FeAl$, le paramètre d'ordre S_1 , pour la surstructure Fe_3Al , les deux paramètres d'ordre S_1 et S_2 . Tous sont définis dans le cadre de la théorie de Bragg et Williams (39) et atteindraient la valeur zéro pour la structure parfaitement désordonnée et la valeur 1 pour la structure idéalement ordonnée. L'état d'ordre par rapport à la structure de la maille idéale de la figure 6 peut être défini à partir des valeurs de ces paramètres.

a - Définition des paramètres d'ordre

Nous appelons x la concentration totale de l'alliage en atomes d'aluminium :

$$x = \frac{N_{Al}}{N_{Al} + N_{Fe}} \quad /II_1/$$

N_{Al} et N_{Fe} sont les nombres d'atomes Al et Fe satisfaisant à la relation

$$N = N_{Al} + N_{Fe} \quad /II_2/$$

N étant le nombre total de sites.

Nous n'envisageons ici que le cas de structures non lacunaires. S'il y a des lacunes, $/II_2/$ s'écrit :

$$N = N_{Al} + N_{Fe} + N_L \quad /II_2/$$

Cependant, les relations que nous allons donner restent valables dès l'instant que les lacunes n'ont pratiquement aucune influence sur la répartition des atomes Al et Fe.

Désignons par $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ les concentrations respectives en atomes Al des trois sous-réseaux α , β , γ de la maille définie au paragraphe II_{1,a}.

$$[\alpha] = \frac{n_\alpha}{N_\alpha} \quad ; \quad [\beta] = \frac{n_\beta}{N_\beta} \quad ; \quad [\gamma] = \frac{n_\gamma}{N_\gamma} \quad ;$$

$$n_\alpha + n_\beta + n_\gamma = N_{Al}$$

n_α , n_β , n_γ sont les nombres d'atomes Al répartis sur les sites α , β , γ constituant les sous-réseaux.

De façon très générale, pour un système qui comprend l sous-réseaux dont les N_j sites sont occupés par N_i atomes de m espèces différentes, nous avons :

$$\sum_j^l N_j = \sum_i^m N_i = N \quad (\text{en l'absence de lacunes})$$

Ce système est défini par $m + 1 - 1$ équations indépendantes, $n - 1$ inconnues et $p = n - (m + 1 - 1)$ paramètres indépendants (40).

- Pour la structure DO_3 (phase Fe_3Al), nous avons $m = 2$, $l = 3$ et $p = 2$

$$N_{\alpha}/2 = N_{\beta} = N_{\gamma} = N_j/4$$

et

$$N_j = N_{\alpha} + N_{\beta} + N_{\gamma}$$

$$x = \frac{N_{Al}}{N_i} = \frac{n_{\alpha} + n_{\beta} + n_{\gamma}}{N_j}$$

ou

$$4x = \frac{2n_{\alpha}}{N_{\alpha}} + \frac{n_{\beta}}{N_{\beta}} + \frac{n_{\gamma}}{N_{\gamma}}$$

$$= 2 [\alpha] + [\beta] + [\gamma]$$

ce qui se met encore sous la forme :

$$2(x - [\alpha]) = ([\beta] - x) + ([\gamma] - x)$$

Nous prenons, comme Rudman (18), les deux expressions suivantes pour définir un état d'ordre partiel par rapport à la structure idéale DO_3 :

$$\boxed{S_1 = 2(x - [\alpha])} \quad /II_3/$$

et

$$S_2 = ([\gamma] - x) - ([\beta] - x)$$

$$\boxed{S_2 = 2([\alpha] + [\gamma] - 2x)} \quad /II_4/$$

Notons que $(S_1)_{\max.} = 2x$, et en particulier, $S_1 = 0,5$ pour $x = 0,25$

$$(S_2)_{\max.} = 2 - 4x \quad \text{pour} \quad x > 0,25$$

$$= 4x \quad \text{pour} \quad x < 0,25 \quad \text{et, en particulier} \quad S_2 = 1 \quad \text{pour} \quad x = 0,25$$

- Pour la structure B_2 (phase $FeAl$), nous avons $m = 2$, $l = 2$ et $p = 1$.

$$N_{\alpha} = N_{\beta} = N_j/2$$

et

$$2x = \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} + \frac{n_{\beta}}{N_{\beta}}$$

ou

$$(x - [\alpha]) = ([\beta] - x)$$

Un état d'ordre partiel par rapport à la structure idéale B_2 est défini par :

$$S_1 = 2(x - [\alpha])$$

et

$$S_2 = 0$$

On a $(S_1)_{\max.} = 2x$ et, en particulier, $S_1 = 1$ pour $x = 0,5$

- Pour la structure A_2 (phase α désordonnée), $p = 0$

Le seul critère de probabilité d'occupation des sites par des atomes Al est la concentration x de ces atomes.

$$[\alpha] = [\beta] = [\gamma] = x$$

Le tableau 5 résume la répartition respective des atomes Fe et Al dans les sites des 3 sous-réseaux α , β et γ pour une concentration x de l'alliage :

TABLEAU 5

	α	γ	β	Nombre total d'atomes
Al	$[\alpha] N/2$	$[\gamma] N/4$	$(4x - 2[\alpha] - [\gamma]) N/4$	$x N$
Fe	$(1 - [\alpha]) N/2$	$(1 - [\gamma]) N/4$	$(1 - 4x + 2[\alpha] + [\gamma]) N/4$	$(1-x) N$
Nb. total de sites	$N/2$	$N/4$	$N/4$	N

b - Expression théorique des intensités diffractées

Comme l'intensité d'une réflexion de surstructure est proportionnelle à S^2 , il nous suffit de mesurer au diffractomètre à compteur (I_{3b}) le rapport d'intensité d'une réflexion de surstructure à celle d'une réflexion fondamentale, de calculer les différents termes qui entrent dans l'expression générale des intensités diffractées, et d'en déduire ainsi la valeur de la grandeur S .

Dans le cadre de la théorie cinématique, l'intensité d'une réflexion ($h k l$) est, pour une poudre de très petits cristaux orientés au hasard :

$$I_l = I_o \frac{e^4}{m^2 c^4} L \cdot P \cdot n \cdot F_{hkl}^2 \cdot D(\theta) \cdot A(\theta) \frac{dV}{V_c^2} \quad /II_5/$$

I_o est l'intensité du faisceau de rayons X incident.

$e^4/m^2 c^4$ est le terme de la formule de Thomson relatif à la diffusion par un électron libre.

λ est la longueur d'onde du rayonnement X

n est le facteur de multiplicité des plans ($h k l$)

V_c est le volume élémentaire de la maille du cristal

dV l'élément de volume de poudre irradié

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad \text{représente le facteur de polarisation du faisceau. Il tient compte de ce que le faisceau est polarisé par la lame monochromateur.}$$

θ est l'angle de réflexion sélective satisfaisant à la relation de Bragg et α l'angle de réflexion des rayons X sur le cristal monochromateur.

Pour le rayonnement K_α du Co: $\alpha = 15^\circ 32'$

$$L = \frac{\lambda^3}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad \text{est le facteur de Lorentz.}$$

$A(0)$ est le facteur d'absorption et $D(0)$ le facteur de Debye.

Le facteur $A(\theta)$ est, dans le cas le plus général, une fonction assez complexe de l'angle θ , de la forme de l'échantillon et de son coefficient d'absorption globale. Dans le cas particulier de notre montage, et à condition que la préparation soit suffisamment épaisse, on montre que $A(\theta)$ est indépendant de θ et égal à $1/2\mu\rho$, μ étant le coefficient d'absorption massique et ρ la densité de l'échantillon.

Le facteur de structure F_{hkl} pour une réflexion (h k l) est de la forme

$$F_{hkl} = \sum_j^{N_j} f_j \exp. 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

f_j est le facteur de diffusion de l'atome j de coordonnées x_j, y_j, z_j .

La somme porte sur les N_j sites diffractants.

Le tableau 6 donne les valeurs de $\sum_j^{16} \exp. 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$ pour les sites α, β, γ de la maille de la figure 6.

TABLEAU 6

Réflexions Sous- réseaux	F $h + k + l = m.de 4$	S_{SI} hkl pairs	S_{SII} hkl impairs
α	8	8	0
β	4	- 4	- 4i
γ	4	- 4	+ 4i

Pour $h + k + l = m.de 4$

$$F_F = 8(1 - [\alpha]) f_{Fe} + 8[\alpha] f_{Al} \quad \text{sites } \alpha$$

$$+ 4(1 - 4x + 2[\alpha] + [\gamma]) f_{Fe} + 4(4x - 2[\alpha] - [\gamma]) f_{Al} \quad \text{sites } \beta$$

$$+ 4(1 - [\gamma]) f_{Fe} + 4[\gamma] f_{Al} \quad \text{sites } \gamma$$

$$F_F = 16 \left[(1 - x) f_{Fe} + x f_{Al} \right]$$

Pour hkl pairs, nous obtenons de la même manière

$$F_{S_{SI}} = 16 \left[(x - [\alpha]) f_{Fe} - (x - [\alpha]) f_{Al} \right]$$

ou
$$F_{S_{SI}} = 16 (x - [\alpha]) (f_{Fe} - f_{Al})$$

Pour hkl impairs :

$$F_{S_{SII}} = -4i \left[2([\alpha] + [\gamma] - 2x) (f_{Fe} - f_{Al}) \right]$$

En tenant compte des expressions des paramètres d'ordre $/II_3/$ et $/II_4/$, nous obtenons finalement :

$$|F|_F^2 = 256 \left[(1 - x) f_{Fe} + x f_{Al} \right]^2$$

$$|F|_{S_{SI}}^2 = 64 (S_1)^2 (f_{Fe} - f_{Al})^2$$

$$|F|_{S_{SII}}^2 = 16 (S_2)^2 (f_{Fe} - f_{Al})^2$$

Les facteurs de diffusion atomique f des atomes Fe et Al sont obtenus à partir des valeurs f_0 calculées par Thomas Fermi et corrigées de l'effet de dispersion par les électrons K :

$$f = f_0 + \Delta f_K' + i \Delta f_K'' \quad (41)$$

$\Delta f_K'$ et $\Delta f_K''$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la correction de dispersion. Avec le rayonnement K_α du cobalt, on obtient pour le fer :

$$\Delta f_K' = -3,96$$

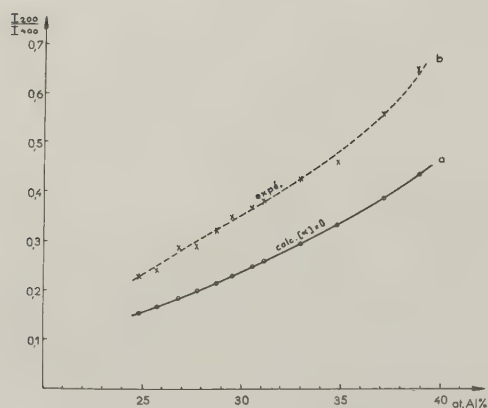
$$\Delta f_K'' = 0$$

et pour l'aluminium

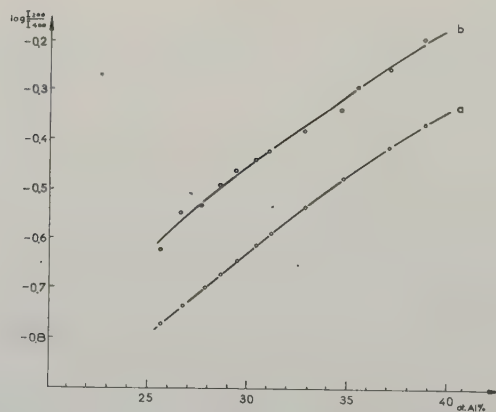
$$\Delta f_K' = +0,24$$

$$\Delta f_K'' = +0,32$$

FIGURE 15



a - Variations du rapport I_{200}/I_{400} en fonction de la composition.
 La courbe (a) est tracée dans le cas idéal où $[\alpha] = 0$.
 La courbe (b) est tracée à partir des valeurs expérimentales.



b - Variations de $\log(I_{200}/I_{400})$, en fonction de la composition, dans le cas où I_{200}/I_{400} est déterminé avec $[\alpha] = 0$ (courbe a) et expérimentalement (courbe b).

Le facteur d'agitation thermique $D(0)$, qui traduit le déplacement quadratique moyen des atomes, n'a pas été atteint expérimentalement car nous n'avons pas pu nous affranchir totalement des effets d'extinctions primaires et secondaires relatifs à l'état de nos cristallites.

Nous avons donc été amené à introduire, dans l'expression de l'intensité $/II_5/$, un paramètre E qui tient compte à la fois de l'agitation thermique et des phénomènes d'extinction.

Ce paramètre de normalisation E est déterminé grâce à la propriété suivante : dans les alliages à forte teneur en aluminium, les atomes Al se répartissent exclusivement entre les sites β et γ : c'est ce que montrent les variations de l'intensité relative du couple de raies (200)/(400) (*figures 9 et 14*). Ceci est vrai quels que soient la température et l'état thermique des alliages. Les courbes de distribution atomique établies par Bradley et Jay (1), Lawley et Cahn (4) et nous-même (2) montrent, qu'au delà de 25 at. Al %, $[\alpha]$ atteint pratiquement sa valeur limite 0.

Les courbes de la *figure 15a* et leurs transformées logarithmiques de la *figure 15b* montrent qu'il y a proportionnalité entre les variations des intensités mesurées et théoriques et que le rapport est de 1,49.

Comme les intensités des réflexions sélectives (111) et (200) sont très comparables et que les angles de Bragg correspondants diffèrent de moins de 3 degrés, nous faisons une approximation en ce qui concerne la valeur E_{111}/E_{400} en écrivant :

$$E_{111}/E_{400} \simeq E_{200}/E_{400}$$

Finalement, nous obtenons le paramètre d'ordre à grande distance S à partir d'une relation de la forme :

$$S^2 = \frac{I_{SS}}{I_F} \times \frac{[P.L.n.F^2.E]_F}{[P.L.n.F^2.E]_{S_S}} \quad /II_6/$$

c - Variations du paramètre S_2 en fonction de la température

La courbe de la figure 16 donne les variations du paramètre S_2 de l'alliage contenant 25,6 at. Al % en fonction de la température. Pour des températures inférieures à 400°C environ, S_2 conserve pratiquement une valeur constante ; malgré des recuits d'une durée de plus de 700 heures, nous n'avons jamais obtenu un degré d'ordre supérieur à 0,84. Au delà de 400°C, S_2 décroît lentement puis très rapidement au voisinage de la température critique de transformation. Un processus de transformation du premier ordre se traduit, en particulier, par une discontinuité dans la variation de la grandeur S avec la température au voisinage du point de transformation. Notre courbe expérimentale ne permet pas de démontrer ce fait de façon rigoureuse parce que les intensités mesurées sont trop faibles. Néanmoins, l'allure générale de la courbe n'exclut absolument pas la possibilité d'une légère discontinuité vers 546°C.

d - Variations des paramètres S_1 et S_2 en fonction de la composition (42)

Si un alliage est constitué par un mélange de deux phases, le

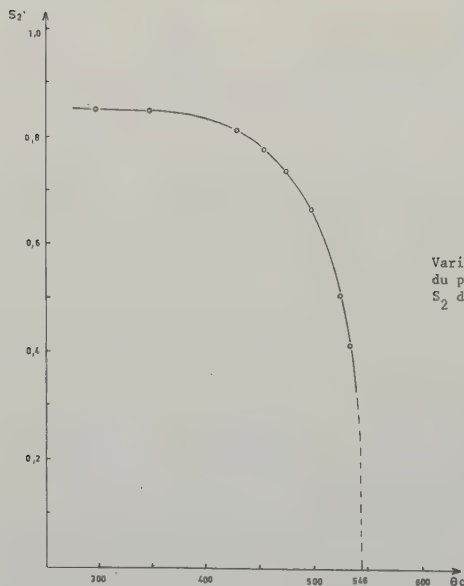


FIGURE 16

Variations, en fonction de la température, du paramètre d'ordre à longue distance S_2 de la phase Fe₃Al contenant 25,6 at. Al %.

paramètre d'ordre de chaque phase s'obtient en pondérant, par le rapport des phases, la valeur qui se déduit des mesures d'intensité.

La figure 17 schématise des lignes de transformation dans l'état solide limitant une zone de mélange de deux phases. Le point M représente, à la température θ , un état de l'alliage de composition x. Cet état est constitué par le mélange de phases A + B dans un rapport tel que :

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{\overline{MQ}}{\overline{MP}} = \frac{x_1 - x}{x - x_0}$$

x_0 et x_1 sont les compositions limites des phases A et B dans le mélange pour l'isotherme θ . Les valeurs des segments MQ et MP déterminés à partir des points singuliers (paragraphe II₂), définissant des courbes conjuguées de transformation, pondèrent les intensités diffractées pour chaque phase.

FIGURE 17

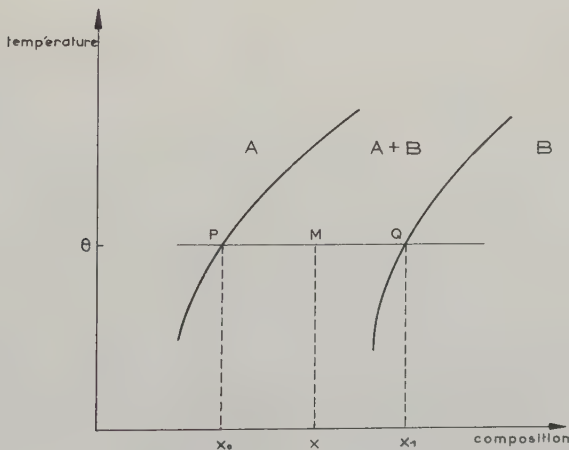


Schéma de diagramme composition-température pour un système binaire présentant un mélange de deux phases A et B.

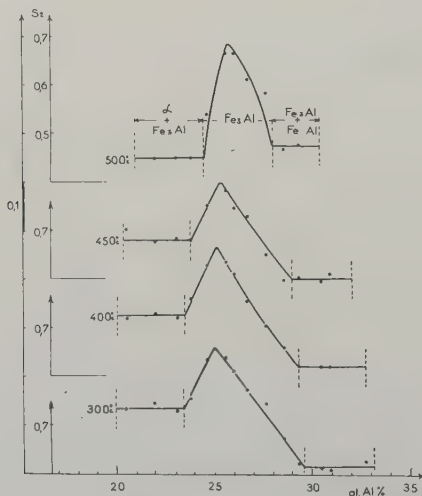
Le point M représente l'état d'un alliage biphasé pris à la température θ ; P et Q sont les points limites du domaine biphasé à cette température.

Nous obtenons ainsi pour S_2 les valeurs données par les courbes de la figure 18 :

- S_2 varie de façon importante le long des différentes isothermes dans tout le domaine de phase unique Fe_3Al . Cette variation avec la composition est analogue à celle que l'on observe directement sur les courbes d'intensité de la figure 13.
- les valeurs limites qu'atteint S_2 aux bornes du domaine Fe_3Al - comme 0,74 et 0,62 à 300°C, 0,45 et 0,48 à 500°C - représentent, aux erreurs d'expérience près, les valeurs de S_2 calculées le long des isothermes de conjugaison à l'intérieur des domaines biphasés $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$ et $(\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$.

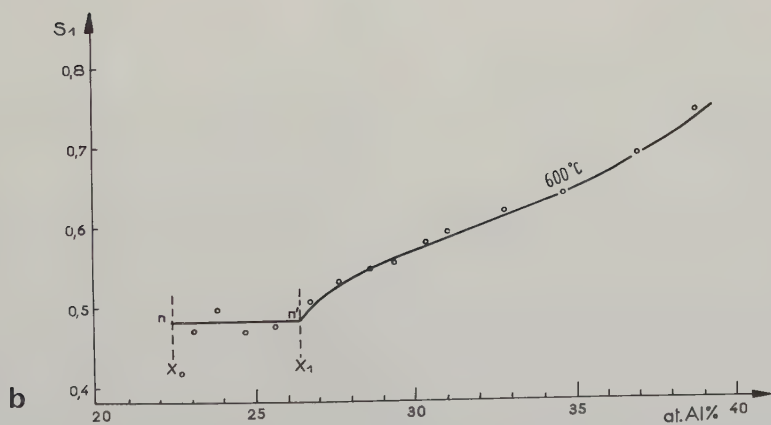
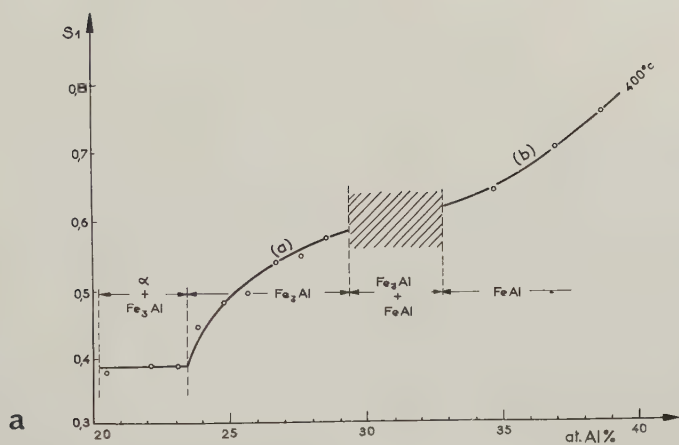
Nous déterminons de la même manière les valeurs du paramètre S_1 : les courbes des figures 19 a et b montrent les variations de S_1 le long de deux isothermes (400° et 600°C). Dans les domaines $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$ - figure 19a - et $(\alpha + \text{FeAl})$ - figure 19b - nous pouvons considérer S_1 comme pratiquement constant et égal à la valeur limite du paramètre d'ordre qui caractérise la solution

FIGURE 18



Courbes de variations, à température constante, du degré d'ordre à grande distance S_2 de la phase Fe_3Al , dans le domaine monophasé Fe_3Al et dans les domaines de mélanges $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$ et $(\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$.

FIGURE 19



Courbes isothermes de variations du paramètre d'ordre à grande distance S_1 .
a - de la phase Fe_3Al (courbe a) et de la phase FeAl (courbe b)
b - de la phase FeAl .

solide de phase unique Fe_3Al ou FeAl pour l'isotherme considérée. Dans le cas du mélange ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$) - *figure 19a* - nous ne pouvons différencier la contribution propre de chaque phase aux réflexions sélectives du type S_{SI} : nous ne pouvons donc pas atteindre expérimentalement le paramètre d'ordre S_1 de chacune des phases. Si l'on compare les courbes de variations des intensités en fonction de la composition et les courbes de variations des degrés d'ordre en fonction du même paramètre, on constate que les anomalies sont beaucoup plus nettes sur ces dernières. Cela tient surtout à ce que le degré d'ordre d'une phase ordonnée varie rapidement tant que l'on est dans le domaine de phase unique, et reste pratiquement constant dans le domaine biphasé.

II.5 - TRACE DU DIAGRAMME DE TRANSFORMATION

L'ensemble des observations radiocristallographiques nous conduit finalement à tracer le diagramme de transformation de *la figure 20*. Les lignes de transformation AB, BE, CD du diagramme de *la figure 8*, ainsi que leurs conjuguées FG, CI, CD, constituent des courbes de début et de fin de transformation : elles délimitent des zones étroites à coexistence de phases ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$), ($\alpha + \text{FeAl}$) et ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$). Il faut remarquer cependant que le tracé de la limite CI de la zone ($\alpha + \text{FeAl}$) a été effectué jusqu'à une température voisine de 600°C seulement. Nous montrerons un peu plus loin que le domaine ($\alpha + \text{FeAl}$) est bouclé à sa partie supérieure par courbure de l'arc CI vers les teneurs en aluminium décroissantes.

Le point représentatif G est un point de décomposition péritectoïde.

Cette description est parfaitement conforme aux variations des paramètres d'ordre à grande distance des phases ordonnées.

Dans ces conditions, le diagramme de transformation des alliages Fe-Al se rattache à un type tout à fait classique de diagramme biphasé. La position du point péritectoïde G (25,6 at. Al %), très voisine de la limite C (26,2 at. Al %)

FIGURE 20

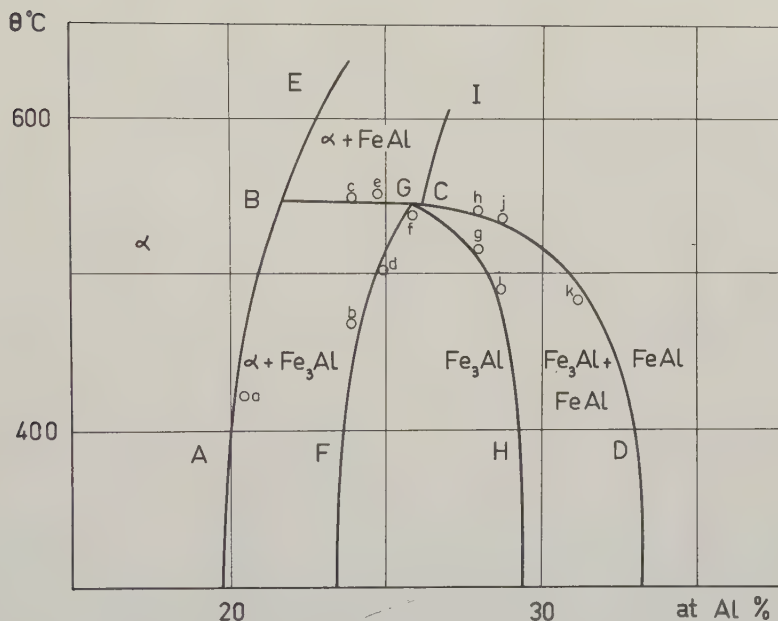


Diagramme de transformation des alliages Fe-Al, établi par analyses radiocristallographiques.

Les O représentent les points de transformation dilatométrique des courbes expérimentales de la figure 21.

du palier (21,7 - 26,2 at. Al %), donne une allure très dissymétrique au diagramme. En particulier, la zone biphasée ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$) devient très étroite au voisinage du palier.

PLAN

CHAPITRE III - VERIFICATION DU DIAGRAMME PAR ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE, MESURE DU PARAMETRE CRISTALLIN ET ETUDE DE PROPRIETES MAGNETIQUES.

III.1 ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE.

III.2 MESURE DU PARAMETRE CRISTALLIN A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

III.3 ETUDE MAGNETIQUE.

- a - Variations de la température de Curie.
- b - Corrélation entre les variations isothermes en fonction de la composition; du moment magnétique et du paramètre cristallin.
- c - Apport des mesures magnétiques à la discussion sur la coexistence des phases Fe_3Al et FeAl .
- d - Interprétation de la valeur absolue du moment magnétique.

CHAPITRE III

VERIFICATION DU DIAGRAMME PAR ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE, MESURE DU PARAMETRE CRISTALLIN ET ETUDE DE PROPRIETES MAGNETIQUES.

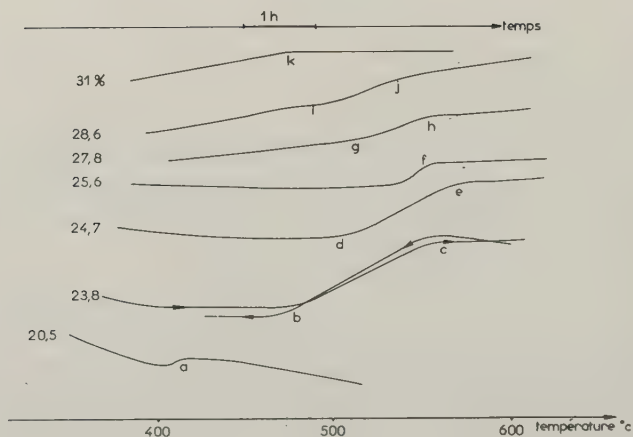
III.1 - ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE. (43)

Nous avons montré au chapitre I qu'un chauffage (ou un refroidissement) lent de vitesse $0,6^{\circ}\text{C}/\text{mn.}$ permet d'atteindre pratiquement les états d'équilibre de nos alliages. La dilatométrie en température variable effectuée dans ces conditions, doit permettre d'établir le diagramme d'équilibre.

Si nous considérons, par exemple, l'alliage à 23,8 at. Al % (*figure 21*), initialement sous la forme de la phase unique Fe_3Al (*figure 20*), l'élévation de température fait apparaître la phase α (point b) ce qui correspond à un très net changement de pente : l'alliage devient biphasé. Si l'on poursuit le chauffage, on parvient à une nouvelle discontinuité de la pente qui correspond à la disparition totale de la phase Fe_3Al (point c). Le point c se situe à la température du palier péritectique de la *figure 20*. Ces phénomènes se retrouvent dans de bonnes conditions au cours du refroidissement.

Nous avons tracé de la même manière les courbes dilatométriques en température variable des alliages à 20,5 - 24,7 - 25,6 - 27,8 - 28,6 et 31,0 at. Al %. Les anomalies b, d, g et i qui correspondent au passage de la structure monphasée Fe_3Al aux structures de mélange ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) et ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$), sont relativement

FIGURE 21



Courbes d'analyse thermodilatométrique obtenues au microdilatomètre Chévenard.
 - vitesse de chauffage ou de refroidissement : 0,6°C/mm.
 - sensibilité en longueur : x 1200.

nettes. Leurs points représentatifs dans le diagramme température-composition (*figure 20*) se placent bien sur les courbes FG et GH.

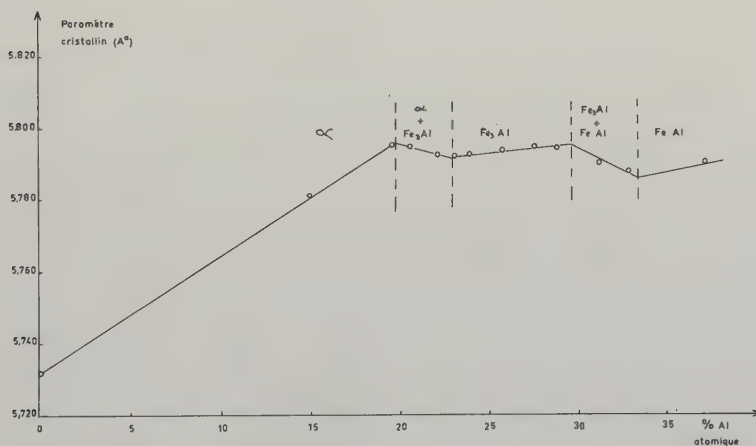
Les anomalies a, c, e, f, h, j et k qui correspondent à la disparition de la phase Fe_3Al , sont également nettes et se placent respectivement sur l'arc de courbe AB pour a, sur le palier BC pour c, e et f et sur l'arc de courbe CD pour h, j et k. La dilatométrie permet donc, d'une part de retrouver le contour ABCD établi directement par observation de la disparition de la raie (111) de Fe_3Al et, d'autre part, de vérifier l'existence des courbes FG et GH qui correspondent à des discontinuités sur les courbes de variations de l'intensité (*figure 13*) ou du degré d'ordre (*figure 18*) en fonction de la composition. Cette deuxième vérification est, à notre avis, de beaucoup la plus importante.

III.2 - MESURE DU PARAMETRE CRISTALLIN A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

Nous n'avons pas jugé utile d'effectuer une étude complète des variations du paramètre cristallin aux différentes températures puisqu'un grand nombre de publications y a déjà été consacré (4) (7) (8) (9). Dans tous les cas, les auteurs font état de particularités importantes dans les variations du paramètre en fonction de la teneur en aluminium le long de différentes isothermes.

Les seules valeurs du paramètre cristallin que nous donnons ici ont été déterminées à la température ordinaire, sur des alliages préalablement ordonnés. La figure 22 représente, dans ces conditions, la courbe de variations du paramètre en fonction de la composition. Nous avons réporté également sur cette figure, les limites de phases du diagramme de la figure 20 : il se révèle ainsi que les ruptures de pente dans la courbe de variations du paramètre, s'interprètent parfaitement par les changements structuraux de l'alliage.

FIGURE 22



Courbe de variations du paramètre cristallin à 20°C en fonction de la teneur en aluminium. Les alliages présentent l'état d'ordre maximal obtenu par refroidissement lent à 20°C.

Nous avons situé pour mémoire les limites de phases du diagramme de la figure 20.

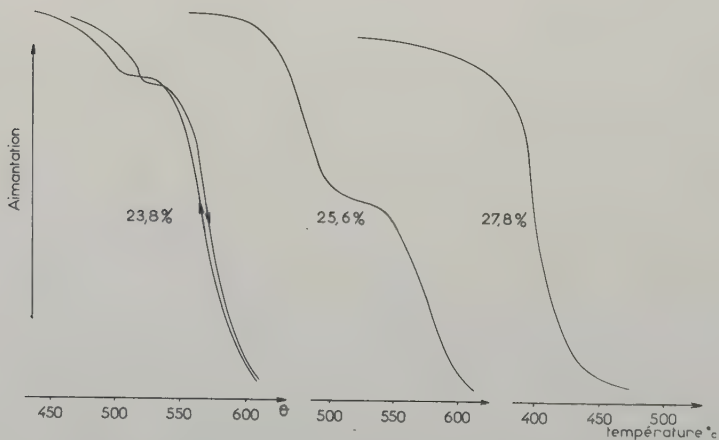
Les valeurs expérimentales du paramètre sont obtenues par comparaison des constantes réticulaires de l'alliage à celles d'une poudre étalon de NaCl parfaitement cristallisé et anhydre. Les clichés de diffraction X sont réalisés sur films photographiques à l'aide d'une chambre en transmission de diamètre 100 mm. L'interpolation entre deux raies de l'étalon est effectuée sur un enregistrement photométrique agrandi 5 fois. La précision ainsi obtenue est de 2.10^{-4} .

III.3 - ETUDE MAGNETIQUE.

a - Variations de la température de Curie (43)

Nous avons déterminé les points de Curie des phases ferromagnétiques c'est-à-dire la phase α désordonnée et la phase Fe_3Al ordonnée. Nous obtenons, selon la composition des alliages, un ou deux points de Curie comme le montrent les trois courbes d'aimantation que nous avons reproduites *figure 23*.

FIGURE 23

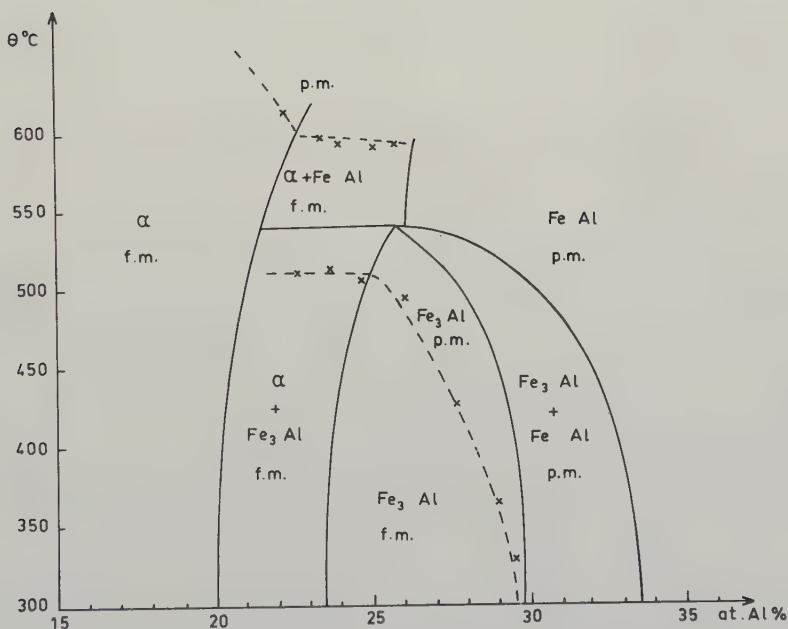


Courbes de variations de l'intensité d'aimantation en fonction de la température. Elles font apparaître, selon la teneur de l'alliage, un ou deux points de Curie.

Cette existence simultanée de deux points de Curie sur une même courbe avait déjà été signalée par Sykes et Evans (21) et par Pal et Tarnoczi (44).

Le diagramme de la figure 24 montre que le point de Curie de la phase α se situe toujours nettement au dessus de celui de la phase Fe_3Al . Nous voyons d'autre part que le point de Curie du fer α s'abaisse de 770°C à 620°C lorsque la teneur en aluminium s'élève à 22,0 at. Al %. C'est la brisure de cette courbe qui définit la limite du domaine de la phase unique α . Le point de Curie

FIGURE 24



Le diagramme d'état des alliages Fe-Al comporte les points de Curie de la phase α désordonnée et de la phase Fe_3Al ordonnée, définissant ainsi des zones à caractère ferromagnétique (f. m.) et des zones à caractère para-magnétique (p. m.).

reste à peu près constant dans tout le domaine biphasé ; nous reviendrons cependant sur ce fait au chapitre IV suivant, car la microscopie électronique semble apporter des renseignements nouveaux sur un bouclage éventuel du domaine ($\alpha + \text{FeAl}$) par la courbe C I de la figure 20.

Le point de Curie de Fe_3Al s'abaisse rapidement dans son domaine de phase unique au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente. Dans le domaine ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$), il conserve la valeur de 510°C environ qui correspond à la limite des domaines ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) et Fe_3Al . La sensibilité de la méthode et la faible valeur de la susceptibilité de Fe_3Al , font que la mesure devient pratiquement impossible lorsque l'on approche la limite de phases $\alpha/\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$.

On voit que les variations du point de Curie en fonction de la composition s'intègrent bien à la description du diagramme de transformation ; en particulier, la constance du point de Curie dans certains domaines, prouve que ces domaines sont biphasés.

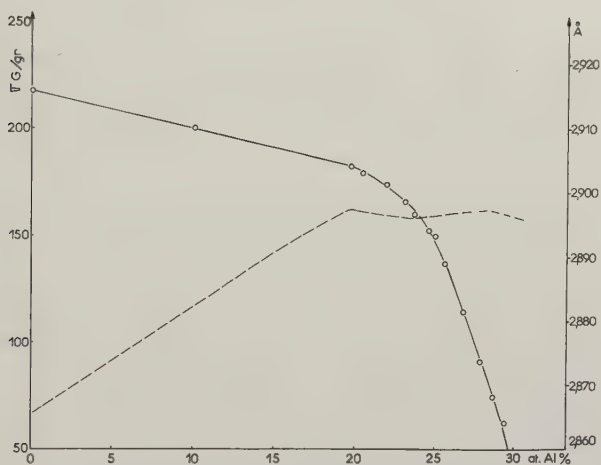
Nos températures de Curie confirment assez bien celles que donne Shinoharot (45) ; notre seul point de désaccord concerne l'alliage à 24,7 at. Al %.

Il faut signaler que les alliages qui contiennent jusqu'à 40 at. Al %, deviennent tous ferromagnétiques par écrouissage. Nous l'avons constaté notamment sur nos alliages à 37,0 et 38,8 at. Al % que nous avons pulvérisés en vue de leur examen par diffraction des rayons X. Nous pensons que l'écrouissage détruit, au moins partiellement, l'état d'ordre de l'alliage et qu'il s'agit en fait du ferromagnétisme de la solution solide α désordonnée.

b - Corrélation entre les variations isothermes, en fonction de la composition, du moment magnétique et du paramètre cristallin.

Cette étude a été effectuée à la température ambiante. La figure 25 permet de comparer les variations du moment magnétique et du paramètre cristallin en fonction de la composition.

FIGURE 25



Courbe de variations, à la température ordinaire, du moment magnétique à saturation, en fonction de la teneur en aluminium des alliages.

La figure comporte également, en pointillés, la courbe de variations du paramètre cristallin. Les limites des domaines de phases se retrouvent simultanément sur ces deux courbes.

On constate que, dans le domaine de phase unique α , le moment magnétique μ décroît suivant une loi linéaire. La limite de cette région de linéarité coïncide très sensiblement avec la limite de croissance linéaire du paramètre cristallin. La traversée de la zone biphasée ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) se traduit par une variation le long d'une courbe dont la concavité est tournée vers les μ décroissants. Les variations du paramètre se font le long d'une courbe à pente très légèrement négative. En phase Fe_3Al , μ décroît très rapidement alors que le paramètre croît très lentement.

Le moment magnétique et le paramètre cristallin sont intimement liés à la nature des liaisons. Ces deux propriétés sont donc finalement en étroite dépendance de l'état d'ordre dans les solutions solides.

En phase α désordonnée, la décroissance linéaire de $\underline{g}$ est due à un effet de dilution par les atomes Al. Dans le mélange ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$), le nombre de liaisons Fe-Al croît rapidement. En zone Fe_3Al , ce nombre de liaisons et le nombre de liaisons Al-Al, tendent vers leurs valeurs maximales et ainsi s'explique la décroissance rapide de $\underline{g}$ dans cette zone. Le paramètre cristallin est, dans les structures ordonnées, beaucoup moins sensible aux variations de composition parce qu'il est soumis aux actions antagonistes de taille des atomes et de mise en ordre.

c - Apport des mesures magnétiques à la discussion sur la coexistence des phases Fe_3Al et FeAl.

Nous n'avons pas fait d'expériences dans ce domaine. Il nous semble cependant que la confrontation des résultats de différents auteurs permet de tirer des conclusions positives sur la coexistence de Fe_3Al et FeAl.

Arrot et Sato (46) (1959) avaient pensé pouvoir attribuer à l'antiferromagnétisme le comportement magnétique anormal des alliages renfermant entre 28 et 33 at. Al %. Leur argument était, en effet, que la susceptibilité magnétique de ces alliages passe par un maximum vers 20°K. Cependant, Oles (47) (1964) d'une part, Guegnaguel et ses collaborateurs (17) (1966) de l'autre, ont exclu tout caractère antiferromagnétique et ont donc été conduits à rejeter toute interprétation des propriétés magnétiques de ces alliages dans le cadre de l'antiferromagnétisme. Ces derniers auteurs ont mis en évidence de nombreuses anomalies dans le comportement des alliages contenant entre 29 et 33 at. Al %. Ils n'expliquent pas, en particulier, les anomalies d'aimantation, du champ coercitif et de l'anisotropie unidirectionnelle. Nous observons qu'elles surviennent précisément dans la région de notre diagramme (*figure 20*) où se trouve le mélange ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$).

Tout récemment, Wakiyama et Chamberod (48) (1969) ont étudié de la même manière, des alliages plus riches en fer. Leurs mesures d'anisotropie magnétique s'interprètent très bien en admettant que l'alliage à 21,5 at. Al % est constitué par le mélange ($\alpha + \text{FeAl}$). Aptekar et Zusman (16) avaient d'ailleurs émis dès 1961, à partir de leurs mesures magnétiques, l'idée que l'alliage à 23 % était biphasé.

Il faut signaler enfin que Wakiyama et Chamberod (48) retrouvent la température péritectoïde sur leurs courbes de variations des grandeurs définissant l'anisotropie magnétocristalline.

On voit que les interprétations les plus récentes des mesures magnétiques tendent à confirmer le caractère biphasé des alliages dont la teneur est comprise entre 29 et 33 at. Al % c'est-à-dire à prouver l'existence d'une zone ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$) qui, dans la description de type péritectoïde du diagramme de transformation des alliages est le complément indispensable de la zone ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) dont l'existence est plus facile à prouver par diffraction des rayons X (chapître II ; *figure 14*), par analyse thermodilatométrique (chapître III ; *figure 21*) et par observation sur lames minces au microscope électronique (chapître IV).

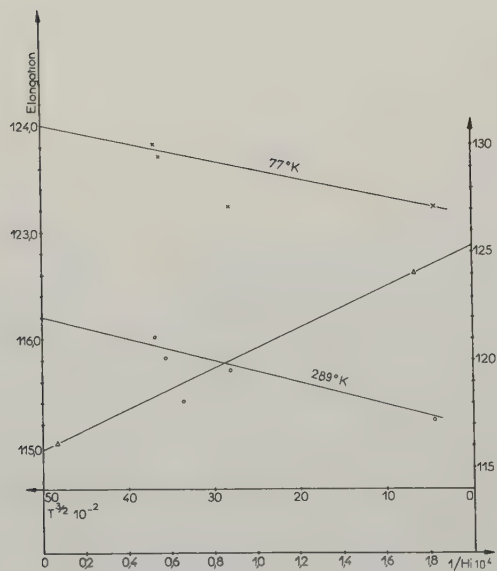
d - Interprétation de la valeur absolue du moment magnétique.

Dans le cas particulier de l'alliage à 25,0 at. Al % (Fe_3Al), nous avons déterminé $\sigma_{\infty,0}$ en extrapolant à 0°K les résultats de nos mesures aux températures de 77°K et 289°K (*figure 26*) en admettant la loi de variations en $T^{3/2}$ de σ en fonction de la température T . Nous obtenons ainsi $\sigma_{\infty,0} = 162$ gauss/g. ce qui donne, en magnétons de Bohr, une moyenne de $1,88 \mu_B/\text{at. Fe}$. Si l'on admet que les atomes de fer environnés par 4 atomes de fer (*figure 6*) sont dans le même état électronique que les atomes de fer α , ce qui donne un moment magnétique de $2,20 \mu_B/\text{at. Fe}$, on obtient, pour l'atome de fer entouré de 4 atomes de fer et de 4 atomes d'aluminium :

$$\mu = \frac{(1,88 \times 12) - (2,20 \times 4)}{8} = 1,72 \mu_B/\text{Fe}$$

Or, Nathans (49) a obtenu par diffraction des neutrons, les valeurs respectives de 2,2 et $1,6 \mu_B/\text{at. Fe}$ pour les atomes de fer placés respectivement sur les sites β et α de la maille Fe_3Al (*figure 6*).

FIGURE 26



Détermination du moment magnétique absolu à saturation pour un alliage contenant 25, 0 at. Al %.

PLAN

CHAPITRE IV - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES STRUCTURES ANTIPHASES DE Fe_3Al et FeAl ET DES STRUCTURES DE TYPE BIPHASE. APPLICATION AU CONTROLE DU DIAGRAMME.

IV.1 ASPECTS PRATIQUES DU CONTRASTE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

- a - Généralités
- b - Cas d'un cristal parfait
- c - Cas d'un cristal imparfait
- d - Application aux alliages Fe-Al
 - α - Vecteurs antiphases
 - β - Observation des parois antiphases

IV.2 RESULTATS DES OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES

- a - Quelques aspects micrographiques rencontrés dans les alliages au cours de traitements préliminaires
 - α - Structures d'écrouissage et de recuit
 - β - Micromacles
- b - Influence de la concentration en aluminium sur la structure des alliages ordonnés à basse température
 - α - Domaine Fe_3Al
 - β - Domaine $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$
 - γ - Domaine $(\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$

c - Influence de la température sur la structure des alliages préalablement ordonnés

α - Evolution, en fonction de la température, de la structure de phase unique Fe_3Al de l'alliage à 25,6 at. Al % ($\theta < 546^\circ\text{C}$).

β - Evolution de la structure Fe_3Al vers des structures de type biphasé

1. aux températures inférieures à la température péritectoïde (546°C)
2. aux températures supérieures à la température péritectoïde (546°C)

CHAPITRE IV

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES STRUCTURES ANTIPHASES DE Fe_3Al ET FeAl ET DES STRUCTURES DE TYPE BIPHASE. APPLICATION AU CONTROLE DU DIAGRAMME.

IV.1 - ASPECTS PRATIQUES DU CONTRASTE EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

a - Généralités

En microscopie électronique, le contraste est dû surtout aux différences de pouvoir de diffusion des électrons entre les différents points de l'objet.

Si l'objet est suffisamment mince pour que l'on puisse négliger les phénomènes d'absorption, on peut écrire :

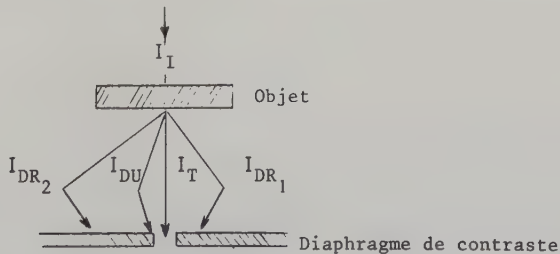
$$I_{\text{Incident}} = I_{\text{Transmis}} + I_{\text{Diffusé}} + I_{\text{Diffracté}}$$

$$I_I = I_T + I_{DU} + I_{DR}$$

I_T se localise dans une direction parfaitement déterminée

I_{DU} est élevée au voisinage immédiat du faisceau transmis et s'affaiblit rapidement dès qu'on s'en éloigne.

I_{DR} possède des valeurs relativement élevées dans des directions privilégiées DR_1 , DR_2 définies par la loi de Bragg.



Observation en fond clair : I_{DU} et I_{DR} sont éliminés par le diaphragme de contraste. L'intensité de l'image est I_T .

Observation en fond noir de Bragg : l'intensité de l'image est l'intensité I_{DR_1} ou I_{DR_2} correspondant à la réflexion sélective isolée par le diaphragme.

Le calcul permet d'interpréter les observations expérimentales les plus fines dès l'instant que l'on pousse assez loin l'analyse des phénomènes. Cependant, de nombreux aspects du contraste peuvent être traités dans le cadre de la théorie cinématique qui, introduisant l'approximation de Born, néglige les interactions entre faisceaux incidents et faisceaux diffractés.

L'intensité du faisceau diffracté est soumise à d'importantes corrections. La première est liée à l'écart à la loi de Bragg dû à la très faible épaisseur de la préparation dans la direction de l'axe optique du microscope ; la seconde est due à l'influence du potentiel interne du cristal sur l'onde associée au faisceau d'électrons :

- le paramètre de diffraction $\underline{s}$ mesure l'écart à la loi de Bragg qui se traduit, dans le réseau réciproque, par la déformation des noeuds qui deviennent de petits bâtonnets parallèles au faisceau d'électrons. $\underline{s}$ doit être considéré comme un vecteur de défaut d'interférence.
- la distance d'extinction t_e , définie par Whelan et Hirsch (50), inversement proportionnelle au facteur de structure $F = \sum f_j \exp - 2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_j$, associé à la réflexion $\vec{g}$, module l'intensité observée. Dans le cas des surstructures, les valeurs de t_e sont généralement grandes par rapport à l'épaisseur de la lame mince et on n'observe, en fait, qu'un nombre très réduit de franges d'interférences.

b - Cas d'un cristal parfait - Approximation de la colonne

Pour interpréter la formation de l'image en microscopie électronique, on suppose que le cristal est constitué d'un assemblage de colonnes d'atomes de

faible section et parallèles à la direction du faisceau incident. On considère que chacune de ces colonnes a un comportement indépendant. La distribution de l'intensité diffusée par ces différentes colonnes détermine le contraste de l'image. L'amplitude complexe de l'onde diffractée par une des colonnes s'écrit :

$$A = \sum_j f_j \exp \left[2\pi i (\vec{g} + \vec{s}) \cdot \vec{r}_j \right] \quad /IV_1/$$

rappelons que $\vec{g}$ est le vecteur du réseau réciproque et $\vec{s}$ le vecteur de défaut d'interférence ; f_j est le facteur de diffusion d'un atome j repéré dans la colonne par le vecteur $\vec{r}_j$.

L'intégration de l'amplitude diffractée par la colonne donne

$$A \sim \frac{\sin \pi t s}{\pi s} \quad /IV_2/$$

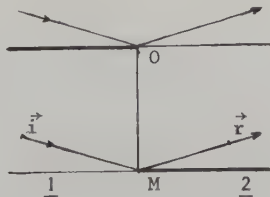
avec une constante de proportionnalité π/t_e .

On en déduit :

- que, pour une épaisseur donnée, I_{DR} et I_T varient périodiquement avec $\underline{s}$. On obtient, dans ces conditions, des franges d'égale inclinaison dans une lame courbée.
- que, pour une valeur de $\underline{s}$ donnée, I_{DR} et I_T varient périodiquement avec $\underline{t}$. On obtient des franges d'égale épaisseur si la préparation présente des épaisseurs variables.

c - Cas d'un cristal "imparfait"

Nous supposons que l'arrangement périodique du cristal parfait est perturbé par un défaut que nous représentons schématiquement par deux cristaux 1 et 2 séparés par un plan de faute OM. Le défaut se traduit par le placement $(O)_1 (M)_2 = \vec{R}$; $\vec{R}$ étant le vecteur de faute.



La différence de marche des deux faisceaux parallèles diffractés dans un plan d'onde est $\Delta = \vec{K} (\vec{i} - \vec{r})$ où $\vec{i}$ et $\vec{r}$ sont les vecteurs unitaires définissant le rayon incident et le rayon diffracté. La différence de phase φ entre les deux ondes est

$$\varphi = 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi \vec{K} \frac{(\vec{i} - \vec{r})}{\lambda}$$

Dans cette expression, le vecteur $\vec{K}$ donne la position de tout point $(M)_2$ dans le cristal $\underline{2}$ et $\frac{(\vec{i} - \vec{r})}{\lambda} = \vec{g}$ représente le vecteur de diffusion.

L'angle de déphasage introduit par le défaut s'écrit donc

$$\varphi = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R} \quad /IV_3/$$

ou

$$\varphi = 2\pi (hx + ky + lz)$$

si le défaut, défini par le vecteur de déplacement (x, y, z) , est associé à la réflexion (hkl) . Le défaut pourra être d'autant plus visible que φ s'écarte plus des valeurs $2n\pi$.

L'amplitude de l'onde diffractée par la colonne de cristal perturbée par un plan de faute devient dans ces conditions :

$$A \sim \sum_j \exp \left[2\pi i (\vec{g} + \vec{s}) (\vec{r}_j + \vec{R}) \right] \quad /IV_4/$$

ou, encore, en négligeant $s \cdot R$:

$$A \sim \sum_j \exp (i\varphi) \exp (2\pi i s \cdot r_j) \quad /IV_5/$$

Il apparaît donc, à côté du terme donnant l'amplitude diffractée par un cristal parfait, un terme $\exp (i\varphi)$ qui perturbe cette amplitude. Il en résulte que le contraste (pour $\underline{t}$ et $\underline{s}$ donnés) varie de façon périodique, en donnant naissance, suivant la position de l'imperfection, à un système de franges alternativement claires et sombres.

Finalement, le contraste par diffraction est donc sensible aux variations de l'épaisseur du cristal, à la désorientation des plans réticulaires et aux déplacements d'atomes introduisant des défauts dans le cristal. Dans ce dernier cas, il ne peut y avoir contraste que si le déphasage entre les ondes diffractées

par les régions situées de part et d'autre de l'imperfection cristalline diffère d'un multiple entier de 2π .

d - Application aux alliages fer-aluminium

Nous avons vu que les alliages Fe-Al présentent, dans le domaine de température et de composition étudié, les structures A_2 , B_2 et DO_3 . Les structures B_2 et DO_3 se caractérisent par l'aptitude que possède un type d'atomes donné à s'environner d'atomes de l'autre type : il en résulte une mise en ordre de la structure par empilements successifs de sous-réseaux de la maille de la figure 6. L'introduction de défauts dans cet empilement peut consister en des décalages entre des sous-réseaux adjacents, ce qui perturbe localement l'entourage des atomes. La limite, ou paroi de faute ainsi créée, sépare des domaines antiphases ; la limite de séparation constitue une paroi antiphase.

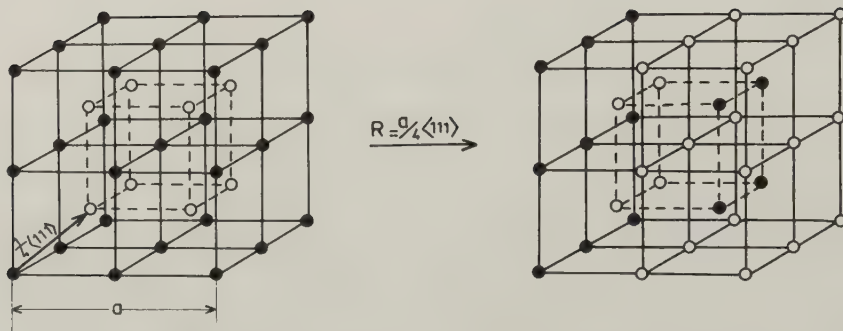
α - Vecteurs antiphases

Le déplacement d'atomes qui contribue à former des domaines antiphase est décrit par un vecteur antiphase $\vec{R}$. Un tel vecteur est évidemment un vecteur de translation du réseau primitif et ne peut pas appartenir au réseau de surstructure.

Dans le cas de la structure $B_2(FeAl)$, nous voyons qu'un déplacement d'atomes du type $\vec{R} = \frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ donne naissance à une paroi antiphase (figure 27). On définit ainsi 4 vecteurs $\pm \frac{a}{4} \langle 111 \rangle$. Les perturbations dans les liaisons qui résultent de ce déplacement d'atomes tendent à diminuer le nombre de liaisons Fe-Al (figure 27) et font que les parois antiphases de ce type constituent des surfaces à énergie plus élevée.

La figure 28 montre que, dans le cas de la structure $DO_3(Fe_3Al)$, il existe deux possibilités pour former des parois antiphases :

FIGURE 27



Formation des parois antiphases dans une structure ordonnée B_2 à partir d'une translation de type $\pm a/4 \langle 111 \rangle$ du réseau primitif.

- une translation $\vec{R}_1 = \pm \frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ qui conduit au type de parois précédent.
- une translation $\vec{R}_2 = \pm \frac{a}{2} \langle 100 \rangle$. Pour ce type de parois, les changements dans les liaisons n'affectent que les atomes 2^e voisins ; seule l'énergie d'interaction des 2^e proches voisins intervient dans la formation des parois antiphases $1/2 \langle 100 \rangle$.

β - Observation des parois antiphases

Nous avons vu que les vecteurs de déplacement $\vec{R}_1 = 1/4 \langle 111 \rangle$ et $\vec{R}_2 = 1/2 \langle 100 \rangle$ introduisent, pour l'onde diffractée, des déphasages supplémentaires

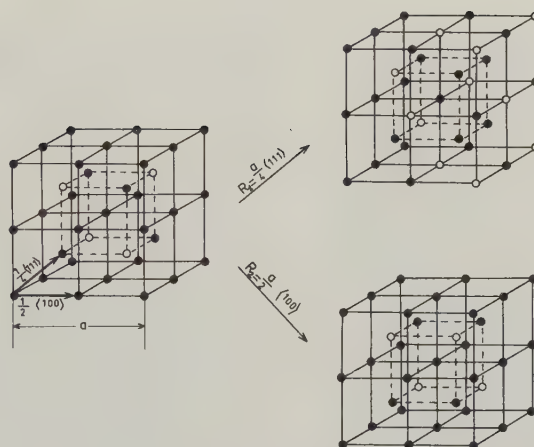
$$\varphi_1 = \frac{\pi}{2} \langle 111 \rangle (hkl)$$

et

$$\varphi_2 = \pi \langle 100 \rangle (hkl)$$

Nous avons rassemblé dans le tableau 7 les valeurs des facteurs φ utilisés dans ce travail.

FIGURE 28



Formation des parois antiphases dans une structure ordonnée DO_3 à partir des deux translations possibles $\pm \frac{a}{4} \langle 111 \rangle$ et $\pm \frac{a}{2} \langle 100 \rangle$ du réseau primitif.

TABLEAU 7

h k l	Réflexions	DO_3		B_2 φ_1
		φ_1	φ_2	
(111)	S_{SII}	$\pm \pi/2$	$\pm \pi$	
(200)	S_{SI}	$\pm \pi$	0	$\pm \pi$
(220)	F	0	0	0
(311)	S_{SII}	$\pm \pi/2$	$\pm \pi$	
(222)	S_{SI}	$\pm \pi$	0	$\pm \pi$
(400)	F	0	0	0

On obtient un contraste seulement si la lame d'alliage est orientée de façon à ce que $\underline{g}$ corresponde à des combinaisons particulières du vecteur $\vec{R}$ et du vecteur $\vec{g}$ des réflexions de surstructure. On voit ainsi que :

- les parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$ et $1/2 \langle 100 \rangle$ sont observables simultanément en fond noir de Bragg utilisant les réflexions S_{SII} .

- par contre, seules les parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$ peuvent être mises en évidence en utilisant les réflexions S_{SI} .

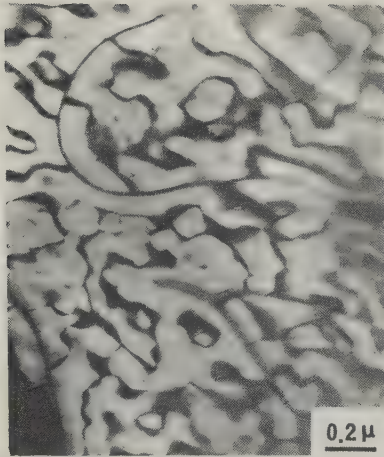
- les réflexions fondamentales $\underline{F}$ ne permettent de révéler aucune paroi antiphase.

Ces considérations sont illustrées par les micrographies suivantes :

En fond noir S_{SII} , le cliché *a* de la figure 29 révèle à la fois les parois des grands domaines $1/4 \langle 111 \rangle$ et les parois des domaines plus petits $1/2 \langle 100 \rangle$. En fond noir S_{SI} (cliché *b*), seules les parois des domaines $1/4 \langle 111 \rangle$ sont nettement visibles. L'aspect complémentaire du contraste des images en fond clair et en fond noir est mis en évidence par comparaison des clichés *c* et *a*. On remarque également que le fond clair conduit à un contraste moins accusé que le fond noir.

La figure 30 montre les variations de contraste obtenues en modifiant l'orientation de la lame de quelques minutes d'arc par rapport au faisceau incident : les domaines antiphases initialement clairs deviennent sombres et inversement (clichés *a* et *b*). Notons que, dans le cas de nos alliages, les parois antiphases sont rarement révélées par plusieurs franges d'interférences. Cela tient, comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, à la valeur élevée de la périodicité d'extinction de l'onde diffractée par rapport à l'épaisseur de la lame (26). La micrographie 30c, assez exceptionnelle pour ce type d'alliage, montre cependant des systèmes de franges pour des parois très inclinées par rapport à la surface de la lame ; le contraste varie bien suivant l'inclinaison des parois dans le cristal.

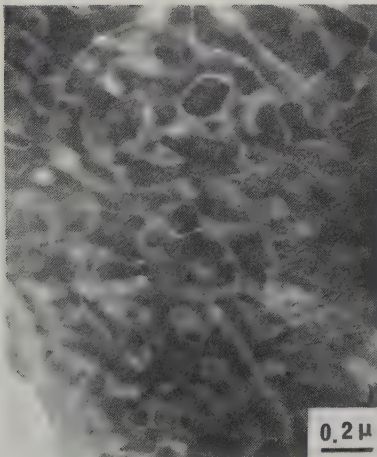
FIGURE 29



a



b

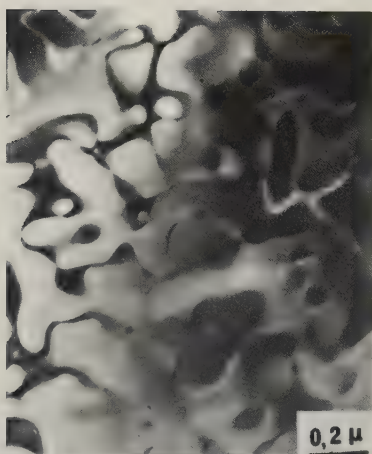


c

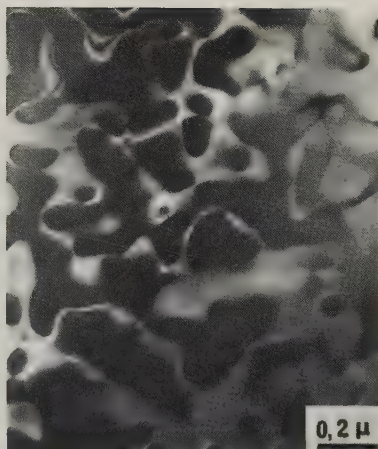
Alliage à 23,8 at. Al γ

- a - L'éclairage en fond noir à partir de la réflexion (111) révèle les parois $1/4 \langle 111 \rangle$ des grands domaines antiphases et les parois $1/2 \langle 100 \rangle$ des domaines antiphases plus petits.
- b - Le fond noir (222) contraste parfaitement les parois $1/4 \langle 111 \rangle$; les parois $1/2 \langle 100 \rangle$ sont encore très légèrement visibles.
- c - La micrographie montre la même plage que celle des clichés a et b, mais en fond clair : on retrouve à la fois les deux types de parois dont le contraste est complémentaire de celui des images en fond noir.

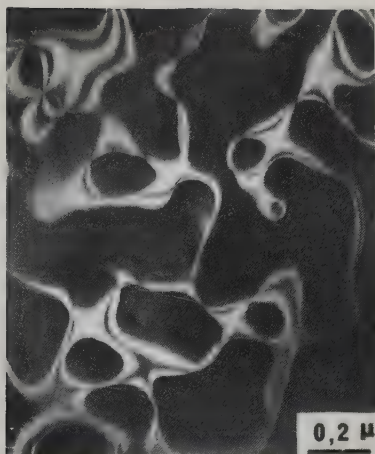
FIGURE 30



a



b



c

Les clichés a et b représentent la même plage vue sous deux incidences du faisceau électronique différant de quelques minutes d'arc. Leur comparaison met en évidence le phénomène d'inversion de contraste.

Alliage à 28,6 at. Al %.

Le cliché c montre, grâce à la forte inclinaison des parois antiphases par rapport au faisceau, plusieurs franges d'interférences. Dans les conditions normales d'observation, on n'obtient généralement qu'une seule frange assurant le contraste des parois.

Alliage à 27,6 at. Al %.

IV.2 - RESULTATS DES OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES

a - Quelques aspects micrographiques rencontrés dans les alliages au cours de traitements préliminaires

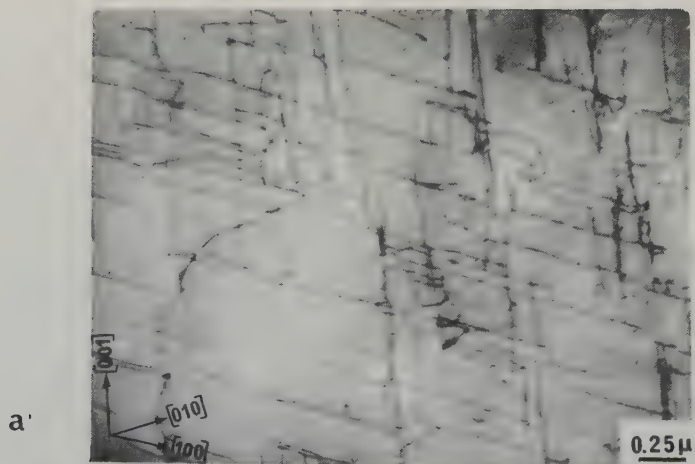
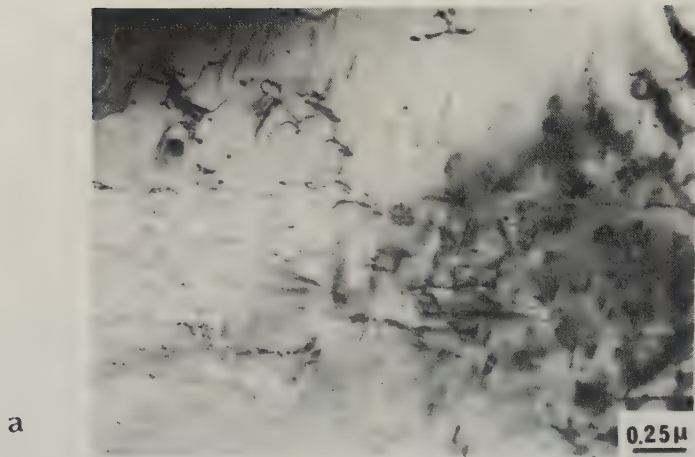
α - Structures d'écrouissage et de recuit

L'aminçissement mécanique préalable des échantillons crée une structure d'écrouissage qui n'est pas effacée au cours de l'électrolyse. Les *clichés de la figure 31* montrent l'évolution de la structure en fonction de recuits destinés à atténuer l'écrouissage : le *cliché a*, effectué avant recuit, révèle de très nombreuses dislocations plus ou moins enchevêtrées ainsi que des boucles de dislocations. Dans certains cas, (*cliché a'*), ces dislocations sont très fortement orientées. Un recuit d'une heure à 500°C est suffisant pour former une sous-structure de petites lamelles aux bords parallèles (*cliché b*). A l'intérieur de ces bandes se trouvent des dislocations épar- ses. Pour des températures supérieures à 500°C, nous notons un perfectionnement progressif de cette sous-structure. Le *cliché c* montre l'amorce de réseaux de dislocations.

Les traitements effectués à 600°C conduisent finalement à une structure recristallisée dans laquelle la densité de dislocations est généralement faible. Le *cliché a de la figure 32* montre une telle structure ainsi qu'un sous-joint résiduel dont l'observation est assez rare. Sur les *clichés b et c*, on observe des dislocations légèrement inclinées dans la lame qui apparaissent en pointillés par suite d'une évolution périodique de leur contraste (*b*) ainsi qu'un empilement de dislocations issues d'un joint de grain (*c*).

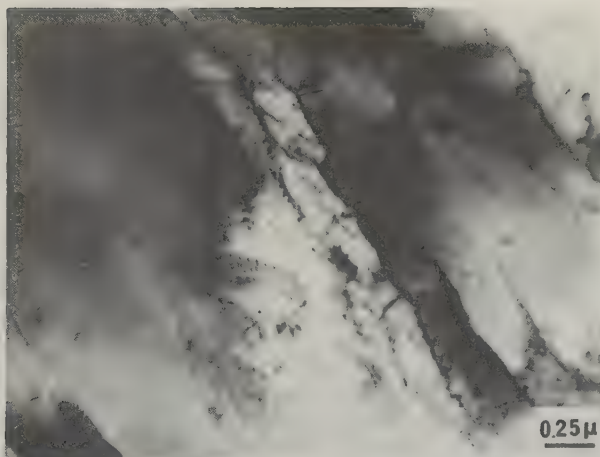
Pour tous les alliages renfermant moins de 30 at. Al %, les dislocations sont généralement courtes. Au contraire, dans les alliages plus riches en aluminium (région FeAl), elles sont longues, disposées parallèlement les unes aux autres (*figure 33a*). Elles rappellent les dislocations de Lamer Cottrell rencontrées dans les alliages cubiques à faces centrées. Dans de nombreux cas, de

FIGURE 31

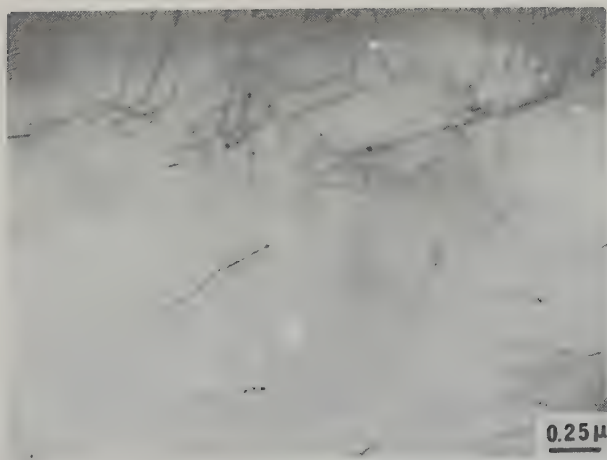


Structures d'écrouissage observées après amincissement mécanique des lames.
 Les petites dislocations ou boucles de dislocations sont plus ou moins enchevêtrées (cliché a), ou présentent un caractère orienté (cliché a').

b

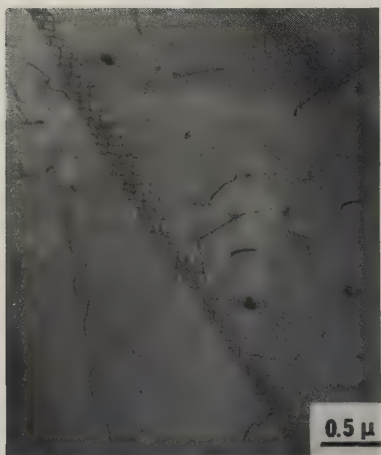


c

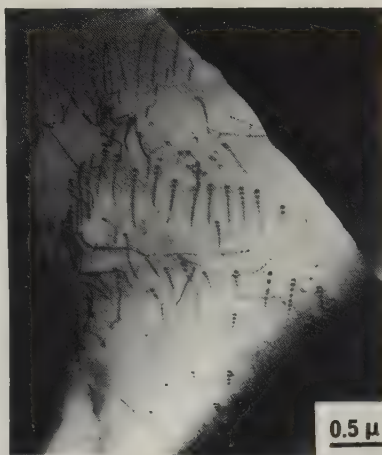


Le cliché b (1h. à 500°C) montre une réorganisation de la structure qui conduit à la formation de sous-joints. La sous-structure évolue avec la température en réseaux de dislocations (cliché c).

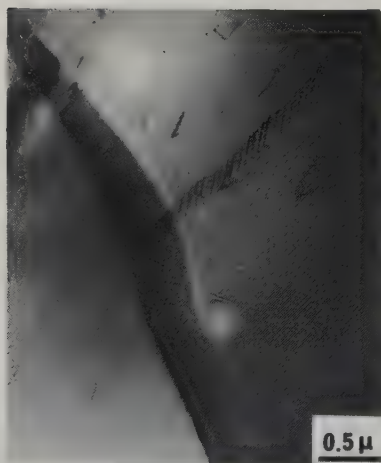
FIGURE 32



a



b



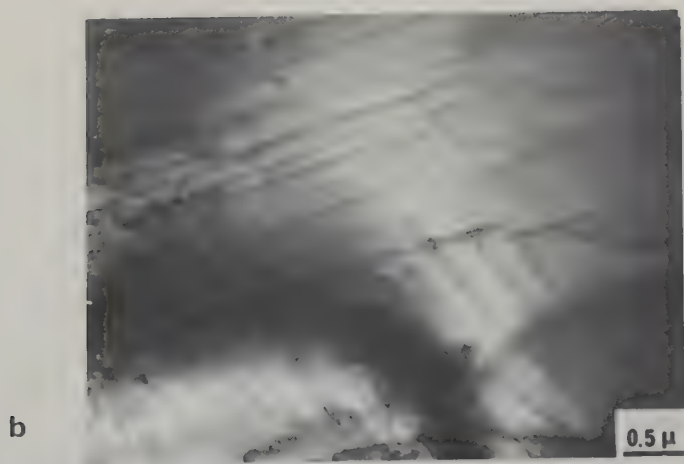
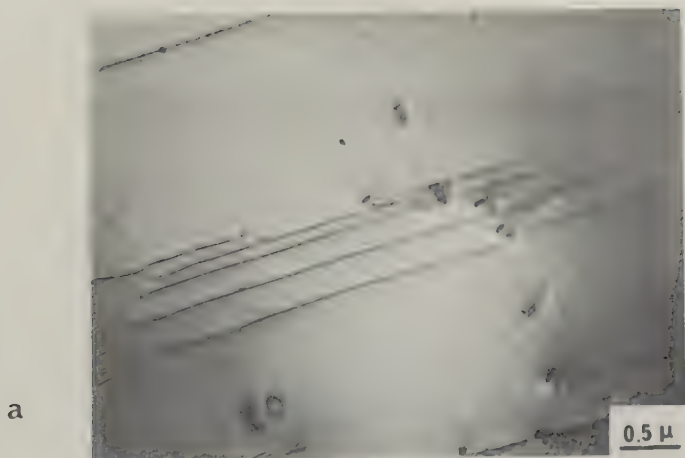
c

Les clichés montrent des aspects de dislocations habituellement observés dans les alliages recristallisés

a - alliage à 23,1 at. Al %

b et c - alliage à 28,6 at. Al %

FIGURE 33



Des dislocations longues et rectilignes sont observées dans les alliages recristallisés les plus riches en aluminium (cliché a - alliage à 34,7 at. Al %)

A ces dislocations normales viennent s'ajouter de véritables réseaux de dislocations nouvelles créées par les manipulations de la lame. (cliché b - alliage à 34,7 at. Al %)

véritables réseaux de longues dislocations rectilignes s'enchevêtrent : ces réseaux apparaissent préférentiellement au voisinage des régions soumises à des efforts de pliage. Nous pensons que c'est la flexion de la lame mince au cours des manipulations qui les crée (*figure 33b*). Notons que, dans les rares cas où les échantillons ont été laminés, nous n'avons pas pu obtenir de telles structures de recristallisation. Par contre, on observe des structures de polygonisation, très stables, malgré l'importance de la déformation. L'aspect du cliché *a* de la *figure 34* n'évolue pas, même après un recuit de 5 heures à 800°C. Le cliché *b* de la même *figure* montre l'arrangement géométrique des dislocations dans un sous-joint de polygonisation. On retrouve le fait bien connu qu'une structure polygonisée n'est plus capable de recristalliser dans une feuille mince.

Les micrographies de la *figure 35* sont prises sur une même plage suivant deux inclinaisons différentes : sur le cliché *a*, on distingue uniquement des dislocations alors que sur le cliché *b*, on observe des parois antiphases d'origine thermique. On constate que les parois qui ne se referment pas sur elles-mêmes, se terminent sur une dislocation. Par exemple, les dislocations numérotées 1 et 2 (cliché 35a) coïncident avec les extrémités d'une même paroi antiphase (cliché 35b).

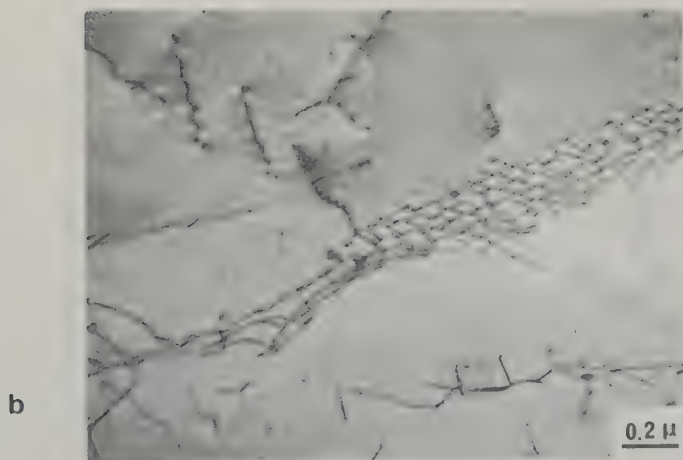
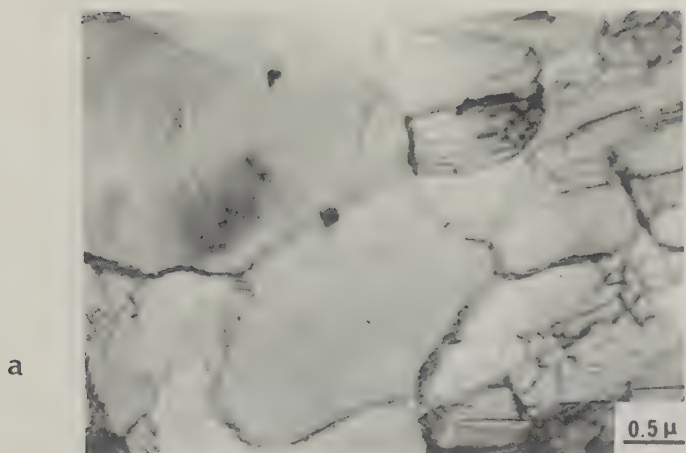
β - Micromacles

Nous observons un certain nombre de micromacles, soit lamellaires soit prismatiques, dans des alliages trempés depuis le domaine de températures 550-600°C. Nous pensons qu'il s'agit de micromacles de déformation formées par choc thermique de l'échantillon au contact du liquide de trempé. Le cliché *a* de la *figure 36* montre deux petites lamelles orientées suivant deux directions $[110]$. Le cliché *b* met en évidence une micromacle prismatique dont les plans de maclage sont contrastés par un système de franges. P. Pépin (51) avait vu apparaître des micromacles de même aspect au cours du recuit à température élevée d'un alliage à 40 at. Al %.

b - Influence de la concentration en aluminium sur la structure des alliages ordonnés à basse température (52)

Après le maintien de recristallisation, nous effectuons un refroidissement lent de mise en ordre jusqu'à la température ordinaire. Les clichés de micro-

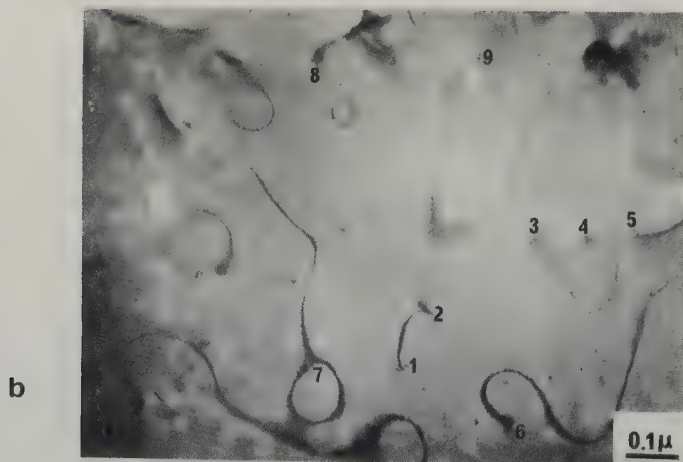
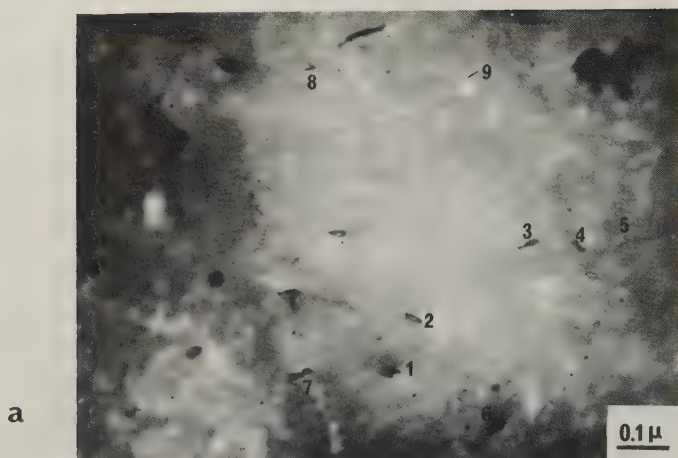
FIGURE 34



Les clichés a et b montrent des structures de polygonisation dans des lames minces préalablement laminées. Le cliché b montre plus particulièrement une paroi de dislocations.

Alliage à 27,6 at. Al % - recuit 5h. à 800°C.

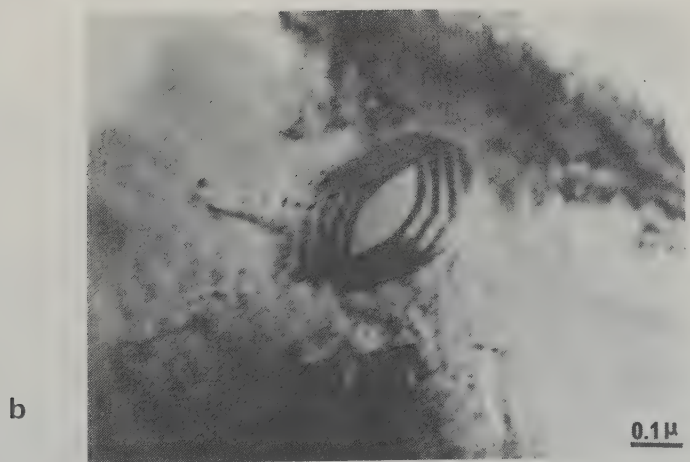
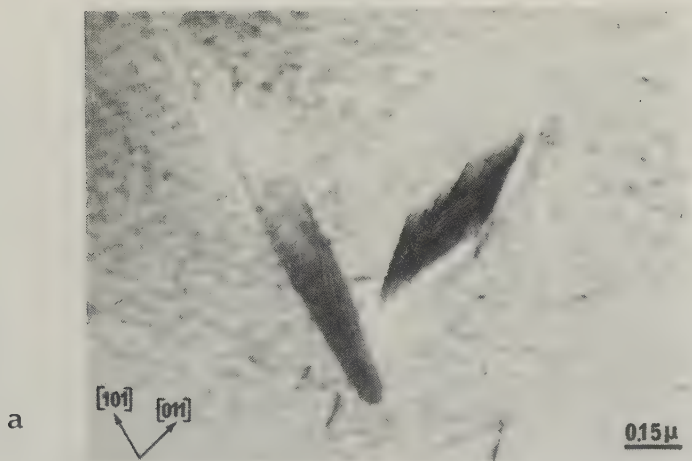
FIGURE 35



Les extrémités des parois antiphases thermiques munérotées sur le cliché b (fond noir (111)), sont seules visibles sur le cliché a en contraste de dislocations (fond clair).

Alliage à 28,6 at. Al %.

FIGURE 36



Micromacules lamellaires (cliché a) et prismatiques (cliché b) observées dans les alliages trempés depuis 550-600°C.
Alliage à 23,8 at. Al %.

diffraction que nous obtenons sont des clichés de cristaux uniques dont l'interprétation permet de retrouver très exactement les structures que nous avons établies au chapitre II à partir des clichés obtenus sur alliages polycristallins par diffraction des rayons X.

Ainsi, pour des teneurs en aluminium inférieures à 20 at. Al %, nous retrouvons les taches $\underline{F}$ fondamentales de la structure A_2 . Pour des teneurs comprises entre 20 et 33,5 at. %, nous retrouvons à la fois les taches fondamentales $\underline{F}$ et les taches de surstructure S_{SI} et S_{SII} de la structure DO_3 (cliché figure 37). Enfin, pour des teneurs supérieures à 33,5 %, seules les taches $\underline{F}$ et S_{SI} de la structure B_2 sont observées.

En structure A_2 désordonnée et même, selon les cas, en structure B_2 (ordre de type FeAl), les alliages ne présentent, en micrographie électronique sur lames minces, aucun caractère particulier. On observe seulement des

FIGURE 37

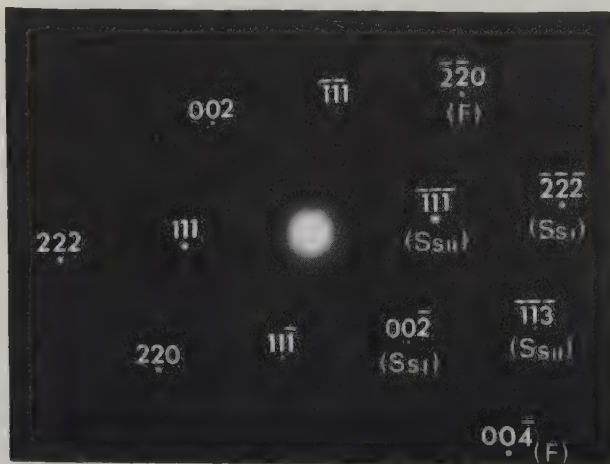
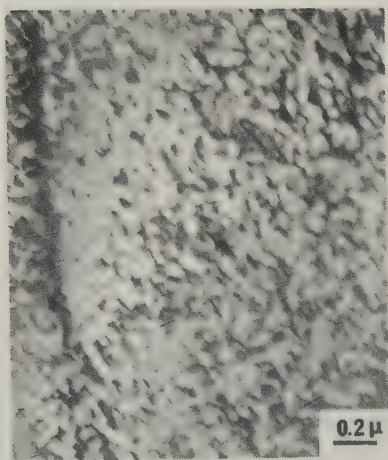


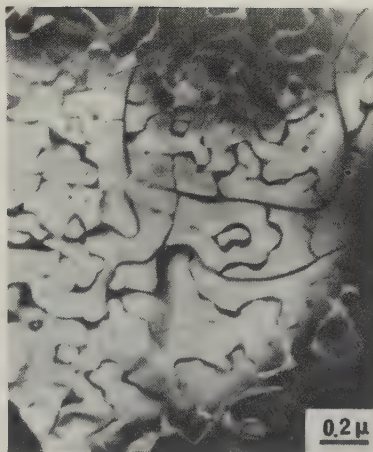
Diagramme de microdiffraction des électrons par transmission obtenu sous une tension de 100 KV.

Coupe (110) Alliage à 28,6 at. Al %

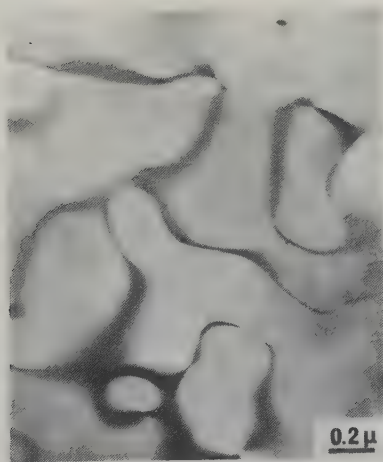
FIGURE 38



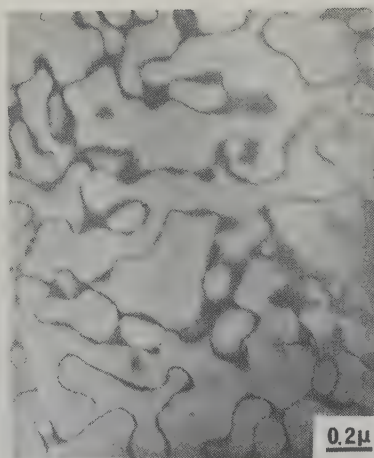
a



b

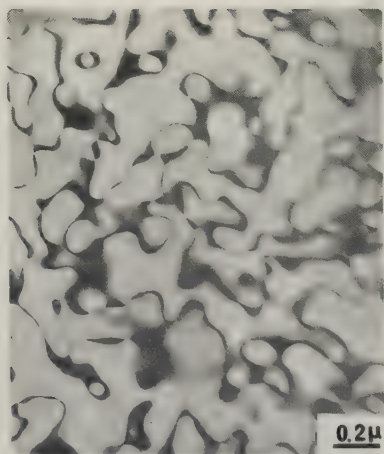


c

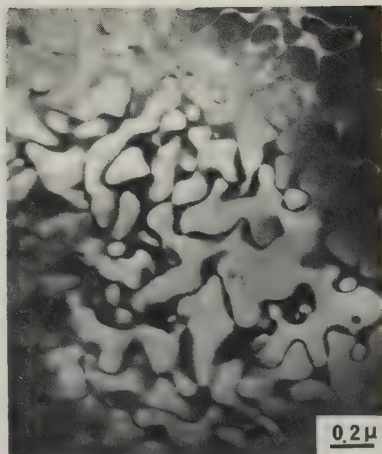


d

FIGURE 38



e



f

Structure antiphase de Fe_3Al obtenue par refroidissement lent jusqu'à 20°C .
Observation en fond noir (111).

a - alliage à 23,1 at. Al %
b - " 23,8 at. Al %
c - " 25,6 at. Al %

d - alliage à 27,6 at. Al %
e - " 28,6 at. Al %
f - " 29,4 at. Al %

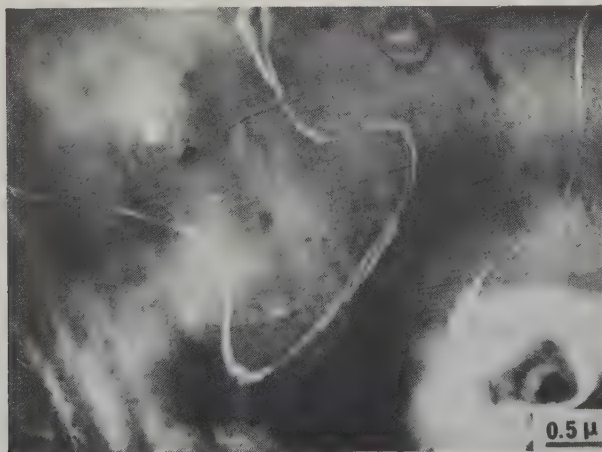
dislocations analogues à celles que nous avons rencontrées dans le cas des alliages écrouis puis recristallisés. Par contre, dans le domaine de phase unique DO_3 (type Fe_3Al), on observe une structure antiphase dont la finesse dépend surtout de la composition.

Nous avons donc étudié d'abord les structures antiphases de ce domaine, puis celles des domaines voisins que notre diagramme (*figure 20*) décrit comme des domaines de mélanges biphasés ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) et ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$).

$\alpha - \underline{\text{Domaine Fe}_3\text{Al}}$

Les clichés de la *figure 38*, obtenus en fond noir S_{SII} , montrent l'évolution de la structure en fonction de la concentration en aluminium. On observe, pour toutes les teneurs en aluminium, le type de parois $1/2 \langle 100 \rangle$ tandis que les parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$ ne sont visibles que pour les faibles teneurs. Ces dernières sont visibles également en fond noir S_{SI} (*cliché figure 39*).

FIGURE 39



Structure antiphase de Fe_3Al obtenue par refroidissement lent jusqu'à 20°C .
Observation en fond noir S_{SI} ($200\times$).
Alliage à 25,0 at. %

- Quelle que soit la teneur, on n'observe aucune tendance des parois antiphases à se placer suivant des directions cristallographiques particulières. Ces observations confirment les résultats de Marcinkowski et Brown relatifs à l'alliage à 25 at. Al % (26) : à partir de la théorie de Flinn (53) qui considère seulement les énergies d'interaction entre atomes voisins, ces auteurs associent aux parois antiphases des énergies qui varient assez peu avec l'orientation cristallographique.

- Nous remarquons également que les contours sinueux des domaines apparaissent le plus souvent sous la forme d'une seule ligne, qui peut être claire ou sombre selon les conditions de diffraction. La plus ou moins grande finesse de ces contours est liée à l'inclinaison de la paroi par rapport au plan de la lame.

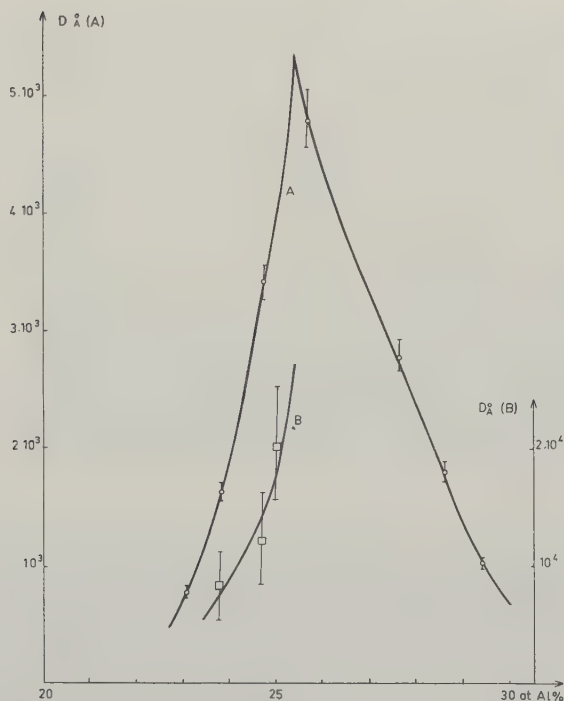
- Les dimensions moyennes des domaines antiphases sont obtenues par numération de long de deux axes perpendiculaires. Les courbes de la figure 40 représentent les variations de la taille moyenne en fonction de la composition. On voit que la taille des domaines du type $1/4 \langle 111 \rangle$ croît très rapidement avec la teneur en aluminium ; les parois ne sont plus observées dans le cas des alliages hyperstoechiométriques pour lesquels la taille des domaines est devenue très grande. Par contre, la taille des domaines du type $1/2 \langle 100 \rangle$ diminue très rapidement de part et d'autre de la composition stoechiométrique.

- La figure 41 montre qu'il existe une relation linéaire entre le degré d'ordre à grande distance S_2 et la taille D des domaines ordonnés $1/2 \langle 100 \rangle$, aussi bien pour les alliages hypo (droite 1) que pour les alliages hyperstoechiométriques (droite 2).

β -Domaine (α -Fe₃Al)

Les clichés de la figure 42 présentent, en fond noir, la structure de deux alliages qui contiennent respectivement 20,5 et 22,0 at. Al %. L'aspect granuleux des images est mis en évidence, aussi bien à partir des taches S_{SI} qu'à

FIGURE 40



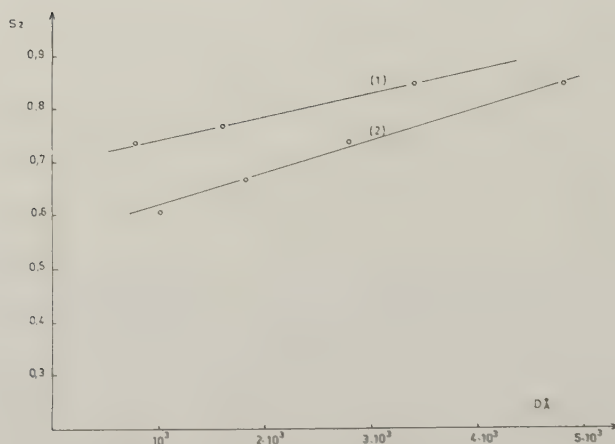
Variations, en fonction de la teneur en aluminium, de la taille moyenne des domaines antiphases de vecteur $1/2 \langle 100 \rangle$ (courbe A) et $1/4 \langle 111 \rangle$ (courbe B), formés par refroidissement lent des alliages à la température ambiante.

partir des taches S_{SII} . Par ailleurs, des variations d'inclinaison de la lame ne provoquent aucune inversion de contraste. En réflexion sélective (111) ou (222), les cristallites de Fe_3Al apparaissent en clair alors que la phase α est en sombre.

γ - Domaine ($Fe_3Al + FeAl$)

Les alliages situés dans cette zone de composition nous révèlent des aspects micrographiques qui sont qualitativement très comparables à ceux

FIGURE 41



Droites représentant les variations du degré d'ordre à grande distance S_2 en fonction du diamètre moyen des domaines ordonnés $1/2 < 100 \text{ \AA} >$.

(1) Alliages hypostoichiométriques

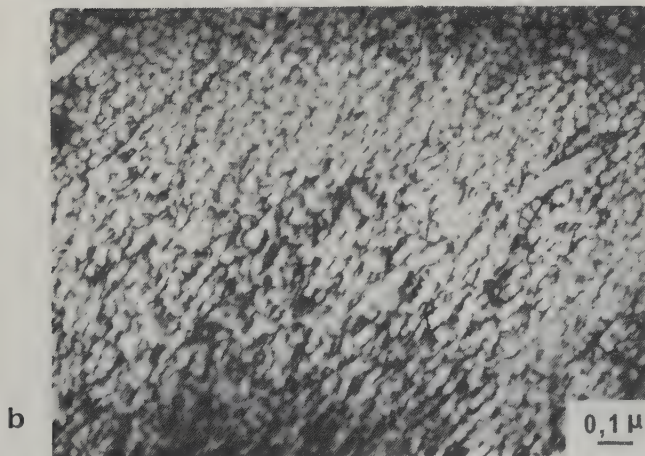
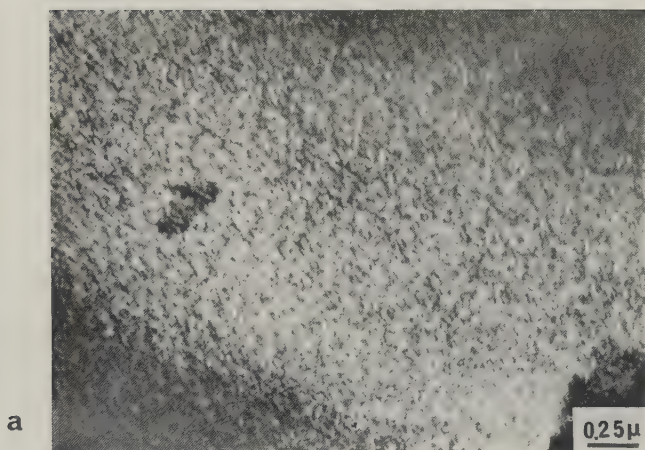
(2) Alliages hyperstoichiométriques.

des alliages biphasés ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) de la figure 42. La figure 43 montre ainsi la structure des alliages contenant 31,0 et 32,8 at. Al %. On n'observe, comme précédemment, aucun phénomène d'inversion de contraste, ce qui conduit à considérer cette structure comme une structure polycristalline classique, dont les grains sombres le restent quel que soit l'écart à l'incidence de Bragg. Nous confirmons donc l'existence de la zone biphasée ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$). Cependant, lorsque la structure devient très fine, il est délicat d'acquiescer la certitude que l'on a affaire, soit à ce cas classique, soit à une structure antiphase.

c - Influence de la température sur la structure des alliages préalablement ordonnés (54)

Nous avons étudié la structure d'équilibre des alliages aux différentes températures, soit après trempe, soit directement par chauffage sur la platine du microscope.

FIGURE 42.



Les deux clichés représentent la structure biphasée (α + Fe_3Al) formée par refroidissement lent à la température ambiante : le fond noir (111) révèle en clair les cristallites de la phase Fe_3Al et en sombre la phase α .

a - alliage à 20,5 at. Al %.

b - alliage à 22,0 at. Al %.

FIGURE 43



L'éclairage en fond noir (111) révèle les cristallites de la phase Fe_3Al formés par refroidissement à la température ambiante dans le mélange $(\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$ pour des alliages contenant :

a - 31,0 at. Al %

b - 32,8 at. Al %

4 - Evolution, en fonction de la température,
de la structure de phase unique Fe_3Al de
l'alliage à 25,6 at. Al % ($0 < 546^\circ\text{C}$)

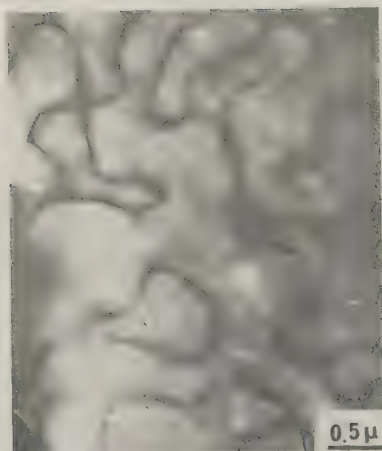
Nous avons examiné l'alliage à 25,6 at. Al % après revenu à sept températures différentes, comprises entre 300 et 520°C . Nous avons retrouvé, dans tous les cas, la structure initiale de l'alliage ordonné à basse température (*figure 38 c*). Pour des températures qui approchent la température péritectique de 546°C , l'intensité des taches S_{SII} décroît rapidement et les parois des domaines perdent considérablement de leur contraste. Les clichés *a* et *b* de la *figure 44* montrent les structures à domaines antiphases que nous observons respectivement à 450 et 520°C en fond noir S_{SII} : ce sont des parois $1/2 \langle 100 \rangle$ qui nous sont ainsi révélées. Cependant, à 520°C on peut observer les mêmes parois en fond noir S_{SI} (*cliché c*) ce qui semble indiquer une évolution des parois initiales $1/2 \langle 100 \rangle$ vers des parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$. A basse température, le désordre qui se crée au niveau de la paroi $1/2 \langle 100 \rangle$ porte sur les 2ème voisins seulement. A 520°C , le désordre tendrait à se manifester au niveau du premier voisin, ce qui est caractéristique des parois $1/4 \langle 111 \rangle$.

Nous avons porté sur la *figure 45*, en fonction de la température, la taille moyenne des domaines $1/2 \langle 100 \rangle$ pour l'alliage à 25,6 at. Al % ; la faible densité de parois qui caractérise les clichés de cet alliage, rend les mesures de dimensions assez imprécises. Néanmoins, nous estimons qu'il n'y a pas d'influence sensible de la température sur la taille des domaines antiphases, du moins aux températures inférieures à 520°C .

A titre de comparaison, nous avons porté sur la même *figure 45*, les variations du degré d'ordre à grande distance S_2 . On constate qu'il n'y a aucune corrélation entre les variations, avec la température, de la taille des domaines et celles du degré d'ordre global de l'alliage.

Nous avons examiné de la même manière l'évolution, en fonction de la

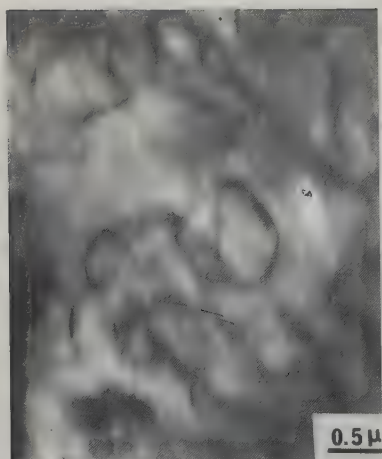
FIGURE 44



a



b



c

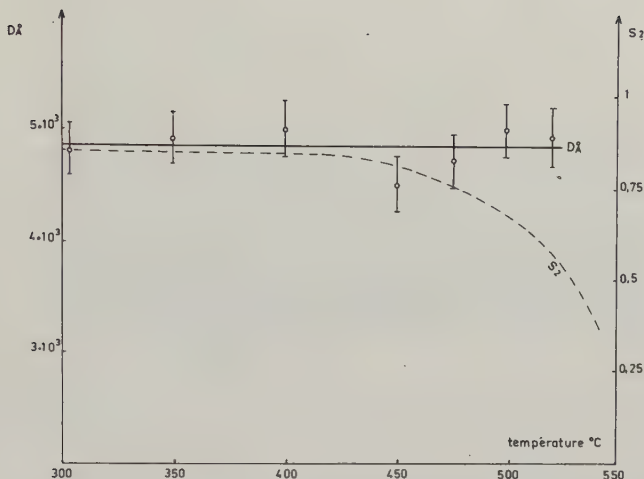
Influence de la température de recuit sur la structure antiphase de l'alliage à 25,6 at. Al % (domaines de type $1/2 \langle 100 \rangle$).

a - température de 450°C. Fond noir (111)

b - température de 520°C. " " (111)

c - température de 520°C. " " (222)

FIGURE 45



Comparaison, à différentes températures, des variations du degré d'ordre à grande distance S_2 de l'alliage à 25,6 at. Al % avec la taille moyenne des domaines antiphases de type $1/2 \langle 100 \rangle$.

température de l'alliage à 31,0 at. Al % de la figure 43a. Dans ce cas, on observe un très net affinement des cristallites Fe_3Al : le cliché de la figure 46 montre la structure à 450°C. Ceci s'interprète tout naturellement si le domaine HGCD de notre diagramme (figure 20) est biphasé. Une évolution analogue avait déjà été signalée, avant que nous ne le fassions nous-même, par Lütjering et Warlimont (27) pour les alliages biphasés $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$. Le fait que les domaines antiphases de la phase unique Fe_3Al n'évoluent pas de cette manière, avec la température, vient à l'appui de notre interprétation.

FIGURE 46



Aspect micrographique de l'alliage contenant 31,0 at. Al % de la figure 43 a, recuit à 450°C. Fond noir (111)

β - Evolution de la structure Fe_3Al vers des structures de type biphasé.

1. Aux températures inférieures à la température péritectoïde (546°C).

La traversée des lignes de transformation FG et GH du diagramme de la figure 20 entraîne la précipitation, soit de la phase α , soit de la phase FeAl , selon que l'alliage est hypo ou hyperpéritectoïde. La figure 38 représente les différentes structures antiphases, stables à basse température, de la phase unique Fe_3Al de départ.

La précipitation de phase α dans les alliages à 23,1 et 23,8 at. Al % apparaît clairement sur les clichés a, b, c, d de la figure 47 pris en fond noir, indifféremment en incidence S_{SI} ou S_{SII} . On observe en clair des plages de la phase Fe_3Al capable de réflexions sélectives S_{SI} et S_{SII} et en sombre des amas de ferrite. La ferrite occupe les anciennes parois antiphases de la phase Fe_3Al qui

ont perdu leur propriété d'inversion de contraste. Plus la température est élevée, plus le précipité α tend à se trouver dans les anciennes parois $1/4 \langle 111 \rangle$ alors que les anciennes parois $1/2 \langle 100 \rangle$ ne contiennent que de rares îlots (*cliché d*).

Dans le cas de l'alliage à 24,7 at. Al % chauffé à 505°C (*clichés e et f*), on observe aussi bien en fond noir S_{SII} qu'en fond noir S_{SI} , d'une part un précipité α globularisé qui est dispersé à travers la matrice, d'autre part les anciennes parois $1/2 \langle 100 \rangle$ qui ont conservé, par endroit, les caractères de véritables parois antiphases $1/4 \langle 111 \rangle$.

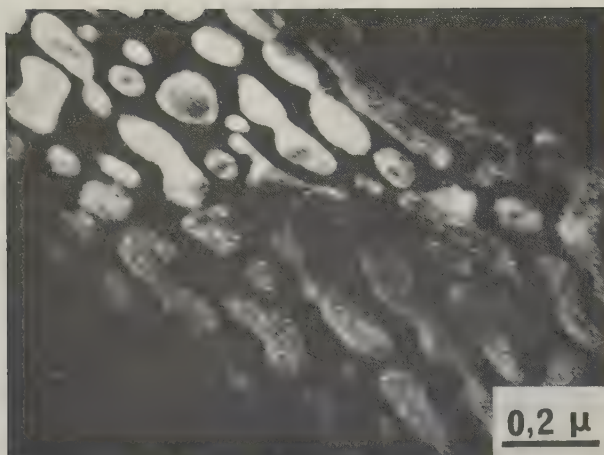
Il semble donc que, lorsqu'on élève la température, l'évolution naturelle des parois antiphases serait la suivante :

- les parois $1/2 \langle 100 \rangle$ tendent à se transformer en parois $1/4 \langle 111 \rangle$ (*figure 44*).
- les parois $1/4 \langle 111 \rangle$ se chargent en précipité et évoluent vers la situation de joints de grains (*figure 47*).

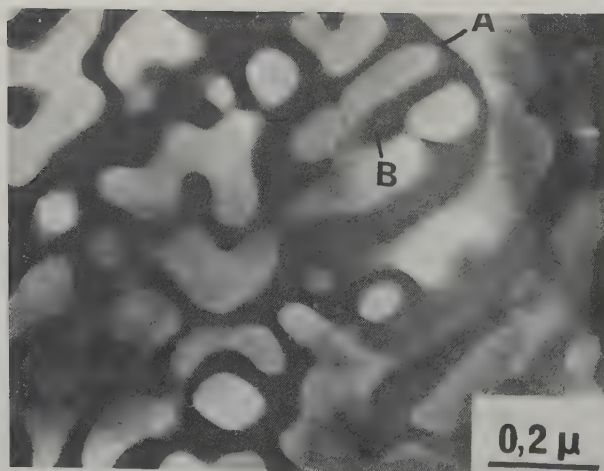
Cette évolution est très progressive et peut être facilement suivie par stades successifs comme nous le verrons au chapitre V.3.

La précipitation de la phase FeAl dans l'alliage à 28,6 at. Al % entraîne un net affinement de la structure comme le montre le cliché *g* de la figure 47 sur lequel on observe, à la fois, l'ancienne structure antiphase (bas de la photographie) et la nouvelle structure à grain fin (haut de la photographie). Ce cliché a été obtenu en fond noir S_{SII} à partir d'une lame placée dans le micro-four dont la température n'est pas rigoureusement uniforme. Il démontre l'existence du domaine ($Fe_3Al + FeAl$) qui a fait l'objet de nombreuses discussions en permettant de distinguer, par des expériences de contraste, des parois antiphases de l'ancienne structure monophasée des cristallites constitutifs du mélange de phases.

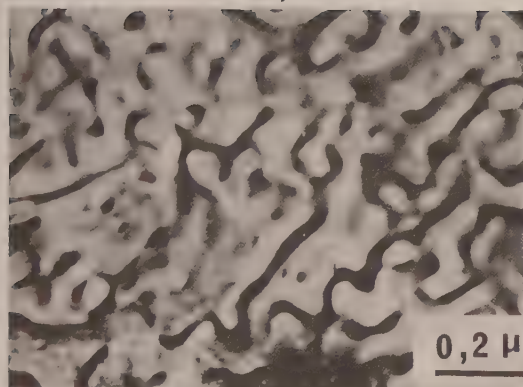
FIGURE 47



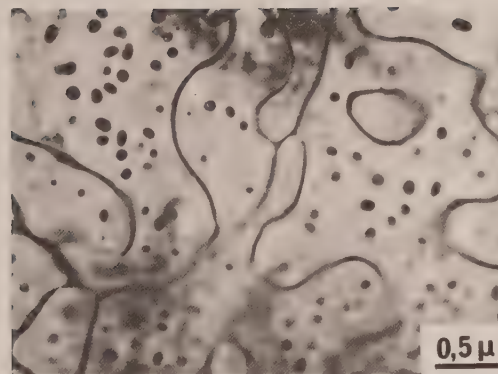
a



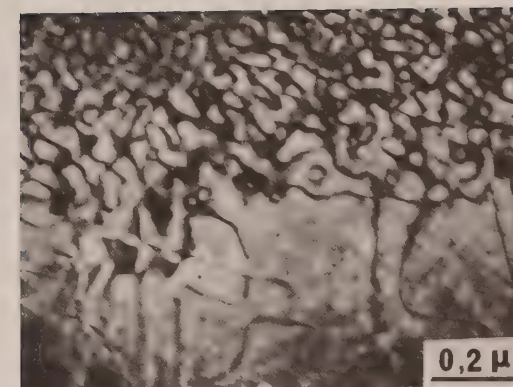
b



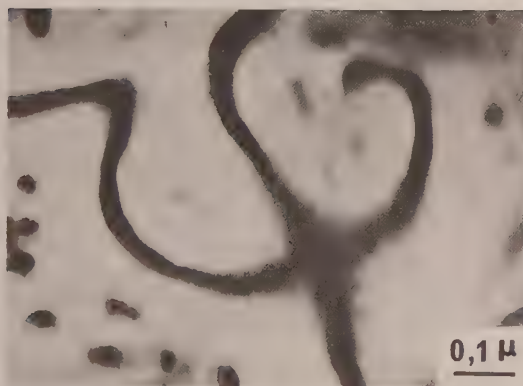
c



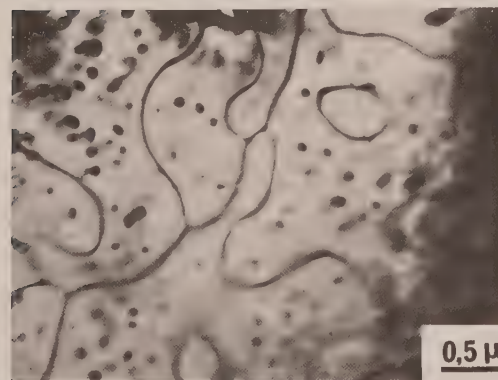
e



g



d



f

Aspects de structures biphasées obtenues après recuit à des températures inférieures à la température péritectolde de 546°C, pour des alliages qui présentent initialement la structure antiphase de type Fe_3Al (figure 38).

a - alliage à 23,1 at. Al % recuit à 510°C - Fond noir (200)

b - alliage à 23,8 at. Al % recuit à 520°C - Fond noir (111)

La phase α s'est déposée sur les anciennes parois $1/4 \langle 111 \rangle$ (repère A) et sur les anciennes parois $1/2 \langle 100 \rangle$ (repère B).

c - alliage à 23,8 at. Al % recuit à 530°C - Fond noir (111)

d - " " " à 540°C - Fond noir (200)

e et f - alliage à 24,7 Al % recuit à 505°C ; respectivement fond noir (111) et (222) sur une même plaque.

g - alliage à 28,6 at. Al % recuit à 490°C - Fond noir (111)

Le bas du cliché présente encore une structure antiphase.

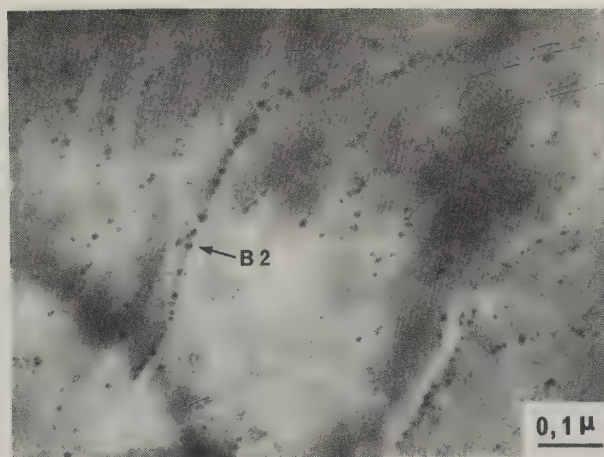
2. Aux températures supérieures à la température péritectoïde (546°C)

Les alliages pris dans un état dont le point représentatif est situé dans le domaine (α + FeAl) du diagramme de la figure 20, contiennent effectivement de fines particules de phase α dispersées dans une matrice de FeAl. Le cliché 48a présente l'aspect micrographique de l'alliage à 25 at. Al % trempé depuis 573°C. On constate que la précipitation s'effectue préférentiellement sur les parois $1/4 \langle 111 \rangle$; ce phénomène est particulièrement net pour la paroi de la structure B_2 indiquée par une flèche.

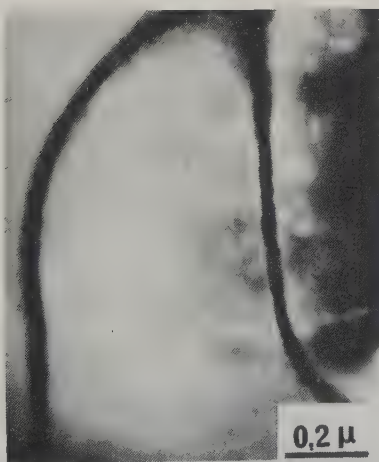
La fine précipitation n'est pas toujours facile à mettre en évidence. En particulier, lorsque les parois antiphases, placées dans un contour d'extinction, sont très sombres, les précipités sont très difficiles à discerner. Les clichés 48 b et b' illustrent bien ce fait : pris sur l'alliage à 23,8 at. Al % trempé à 586°C, ils montrent la même paroi ; en fond noir S_{SI} , le contraste est tel que l'on ne peut rien distinguer sur son contour (b) ; en fond clair, elle n'est discernable que grâce au fin précipité de phase α qui s'est formé tout le long de cette paroi (b').

Pour être complet, nous devons ajouter que nous n'avons jamais décelé de précipité α dans les alliages traités à 600°C et aux températures supérieures. Le cliché 48c montre une micrographie dans laquelle les précipités ont totalement disparu. Nous interprétons ce fait en admettant que le domaine (α + FeAl) situé au-dessus du palier péritectoïde, est bouclé par incurvation de l'arc CI qui rejoindrait l'arc BE un peu au delà de 600°C. Cette observation rejoint une constatation faite par Klodzinski et Pianelli (35) dans des alliages ternaires dérivés de Fe_3Al . Tout récemment, Swann, Duff et Fischer (55) ont attribué au domaine (α + FeAl), la forme d'un triangle dont le côté supérieur joindrait le point péritectoïde au point de Curie de la phase α situé sur la ligne BE. Ce tracé est néanmoins incompatible avec le fait que leur alliage à 24 at. Al % est encore, à 596°C, en structure biphasée (α + FeAl) (56). La boucle que nous traçons sur le diagramme de transformation de la figure 49, englobe effectivement ce point représentatif.

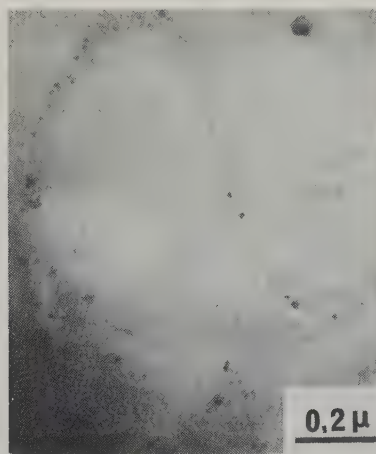
FIGURE 48



a

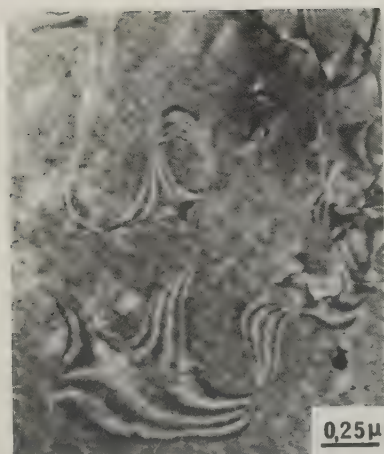


b



b'

FIGURE 48



c



d

Aspects micrographiques obtenus après recuit à des températures supérieures à la température péritectique de 546°C :

a - alliage à 25,6 at. Al % trempé depuis 573°C - Fond clair.

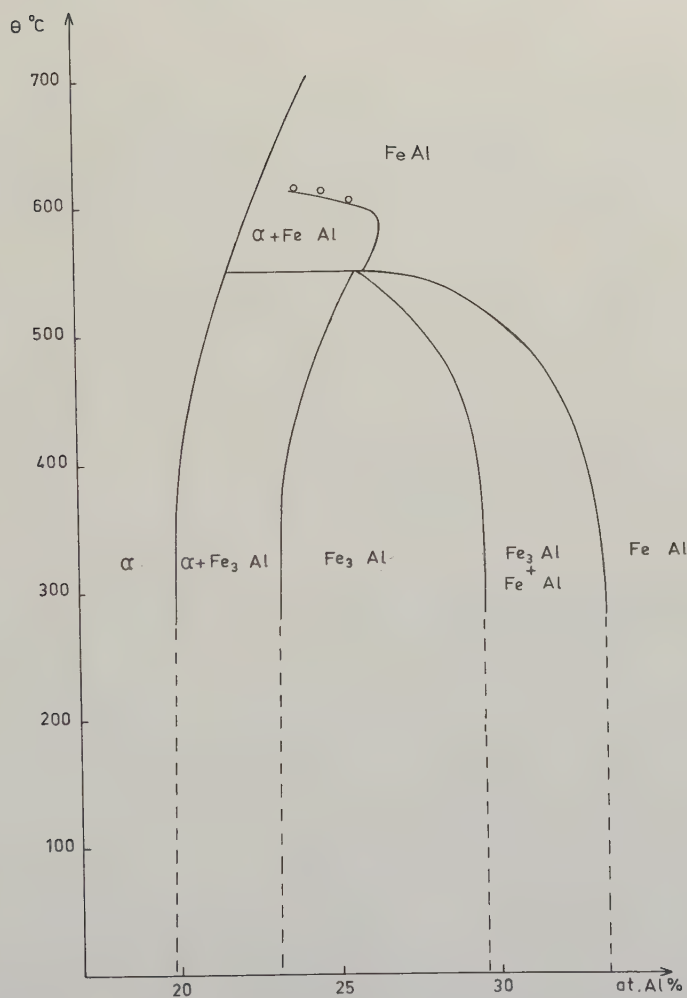
La flèche indique une paroi $1/4 \langle 111 \rangle$ de la structure B_2 le long de laquelle la phase α précipite préférentiellement.

b et b' - alliage à 23,8 at. Al % trempé depuis 586°C; respectivement en fond noir (200) et en fond clair.

c - alliage à 23,8 at. Al % trempé depuis 607°C - Fond clair.

d - l'alliage à 25,6 at. Al % du cliché a, porté à 500°C, présente à nouveau la structure antiphase du type Fe_3Al - Fond noir (111).

FIGURE 49



L'étude par microscopie électronique montre que les alliages compris entre 25,6 et 23,8 at. Al % sont homogènes en phase de type FeAl aux températures supérieures à 600°C (points o). Nous voyons trois interprétations : le passage $\text{FeAl} \longleftrightarrow \alpha$ serait du second ordre, avec ou sans transformation de type syntectolide ; une étroite zone biphasée ($\alpha + \text{FeAl}$) irait rejoindre les lignes de solidification.

Nos expériences n'étaient pas suffisamment précises pour que nous situions, l'une par rapport à l'autre, la limite supérieure d'existence CI de la phase α et la ligne de transformation magnétique de cette phase. Ces deux lignes pourraient d'ailleurs fort bien être confondues.

Nous avons vérifié que la structure représentée sur le cliché a de la figure 48, évolue vers la structure de phase unique Fe_3Al comme le laisse prévoir le diagramme de la figure 49. Un revenu à 500°C fait apparaître, en effet, de petits domaines antiphases $1/2 \langle 100 \rangle$ en cours de grossissement (cliché 48 d).

PLAN

CHAPITRE V - ASPECTS CINETIQUES ET MECANISMES DE LA TRANSFORMATION DE MISE EN ORDRE EN STRUCTURE Fe_3Al (DO_3)

V.1 - ETUDE DE LA CINETIQUE GLOBALE DE MISE EN ORDRE PAR DILA- TOMETRIE

- a - Tracé des courbes TTT par trempe et revenu pour les
alliages contenant 23,8 et 25,6 at. Al %
- b - Cinétique de mise en ordre de l'alliage péritectoï-
de (25,6 at. Al %)
 - α - Etude par dilatométrie isotherme aux tempéra-
tures inférieures à 400°C
 - β - Etude par radiocristallographie isotherme aux
températures supérieures à 400°C
- c - Détermination de l'énergie d'activation
- d - Observations concernant la vitesse de destruction de
l'ordre Fe_3Al

V.2 - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA CROISSANCE ISOTHERME DES DOMAINES ANTIPHASES (alliage à 23,8 at. Al %)

- a - Cinétique de croissance des domaines 1/2 <100>.

- b - Détermination de l'énergie d'activation
- c - Influence de l'état d'écrouissage des alliages sur la mise en ordre

V.3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS BIPHASEES A L'AIDE DE LA
PLATINE CHAUFFANTE DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

- a - Alliage à 23,8 at. Al %
 - α - Précipitation de la phase α dans Fe_3Al
 - β - Transformation $\text{FeAl} \rightleftharpoons (\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha)$
- b - Alliage à 28,6 at. Al %

CHAPITRE V

ASPECTS CINETIQUES ET MECANISMES DE LA TRANSFORMATION DE MISE EN ORDRE EN STRUCTURE Fe_3Al (DO_3).

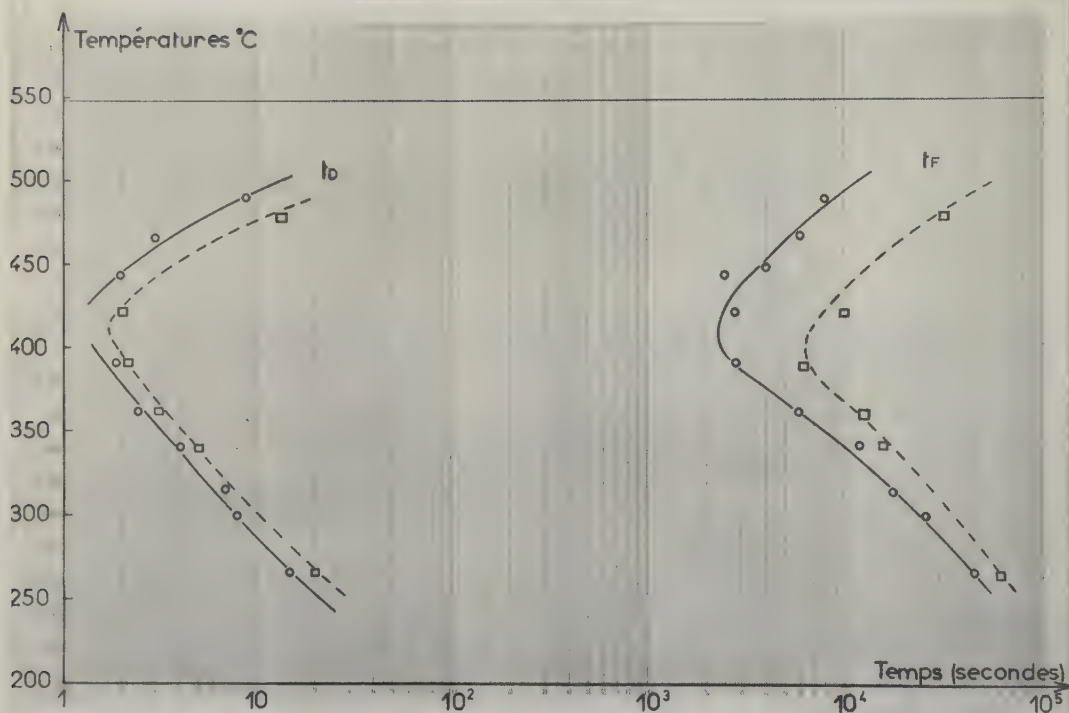
V.1 - ETUDE DE LA CINETIQUE GLOBALE DE MISE EN ORDRE PAR DILATOMETRIE

- a - Tracé des courbes TTT par trempe et revenu pour les alliages contenant 23,8 et 25,6 at. Al %

Les transformations de mise en ordre qui ont lieu dans les alliages Fe-Al, au cours de revenus isothermes, peuvent être étudiées par dilatométrie à condition que l'on dispose d'une sensibilité élevée. La courbe schématique de la figure 5b, par exemple, permet de déterminer l'instant de début de transformation t_D et l'instant de fin de transformation t_F . L'origine des temps choisie est prise sur l'amorce de palier qui indique que l'échantillon se trouve pratiquement en équilibre thermique. La contraction relative totale est de l'ordre de 5.10^{-4} .

La figure 50 représente le diagramme transformation-température-temps (TTT) obtenu dans ces conditions pour des alliages qui contiennent respectivement 23,8 et 25,6 at. Al % (alliage péritectoïde). Les courbes de début et de fin de transformation ont la forme de "C" dont le nez se situe au voisinage de 400°C . On constate que les courbes t_D et t_F de l'alliage à 23,8 % sont légèrement décalées par rapport à celles de l'alliage péritectoïde à 25,6 %, du côté des temps élevés ; ce décalage est plus important pour la partie supérieure du "C" de fin de transformation.

FIGURE 50



Courbes TTT obtenues par trempe et revenu isotherme .

— alliage à 25,6 at. Al %

----- " à 23,8 at. Al %

b - Cinétique de mise en ordre de l'alliage péritectoïde (25,6 at. Al %)

Cette étude a été effectuée de façon quantitative par dilatométrie isotherme jusqu'à la température de 400°C et de manière semi-quantitative seulement par radiocristallographie isotherme aux températures supérieures.

Ces deux techniques se sont en effet avérées complémentaires. La dilatométrie, dans les conditions où nous opérons, manquait de sensibilité pour enregistrer les faibles variations de longueur dues à la mise en ordre partielle qui s'effectue aux températures supérieures à 400°C. De plus, la valeur maximale du paramètre d'ordre S_2 est pratiquement indépendante de la température au-dessous de 400°C. Aux températures plus élevées, il varie notablement, ce qui fait apparaître un nouveau facteur dont dépend la longueur. La diffraction des rayons X n'est évidemment efficace que lorsque le degré d'ordre varie.

α - Etude par dilatométrie isotherme aux températures inférieures à 400°C

Les enregistrements expérimentaux, longueur l , temps t , nous donnent, à chaque instant, l'avancement de la transformation $x = \delta l / \Delta l$ où δl et Δl sont les contractions enregistrées respectivement aux temps t et t_F . Elles sont évidemment comptées à partir de l'instant t_D . Dans ces conditions, $(1 - x) = \frac{\Delta l - \delta l}{\Delta l}$ représente la proportion d'alliage non encore transformée à l'instant t . La figure 51 donne les courbes de variations de cette quantité $(1 - x)$ en fonction du logarithme du temps, pour des isothermes comprises entre 250 et 400°C. On constate que, pour ce domaine de température, les courbes de transformation sont pratiquement isocinétiques.

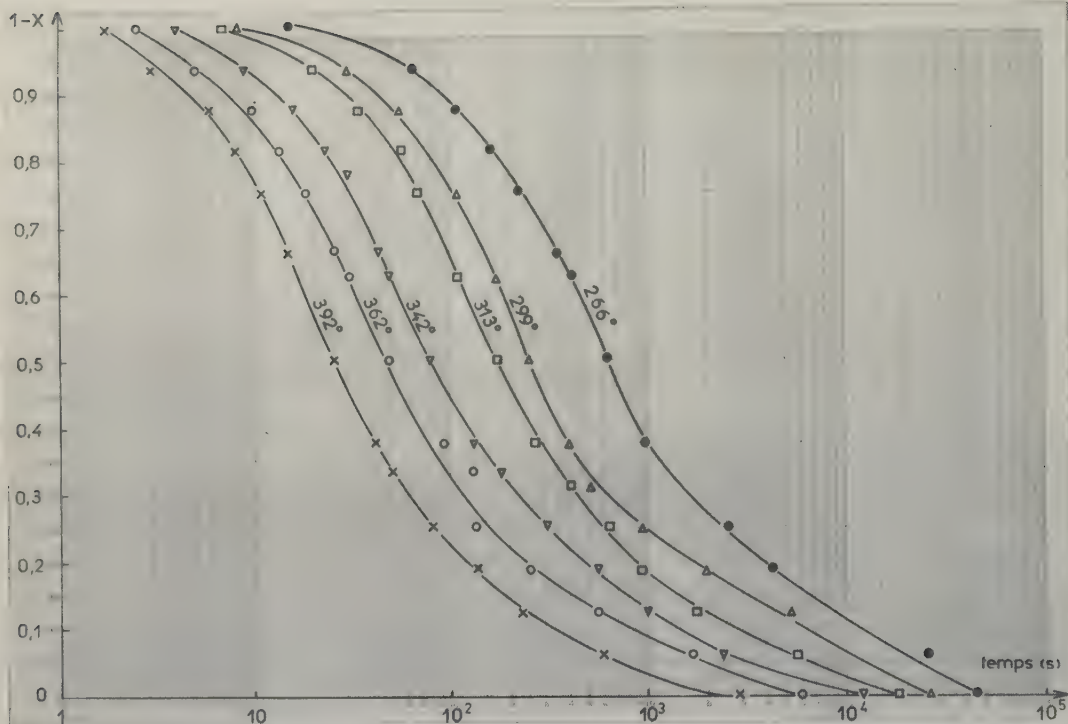
L'étude de la cinétique de transformation nous a conduit à utiliser l'équation $/V_1/$:

$$\log. \text{Ln} \left(\frac{1}{1-x} \right) = n \log t + n \log K \quad /V_1/$$

qui donne, de beaucoup, les résultats les plus satisfaisants. On sait qu'elle correspond à l'équation de Johnson et Mehl (57) :

$$(1 - x) = \exp.(-Kt)^n \quad /V_2/$$

FIGURE 51



Transformées semi-logarithmiques des courbes dilatométriques de mise en ordre Fe_3Al . L'état d'avancement de la réaction, à différentes températures, est donné en fonction du logarithme du temps.

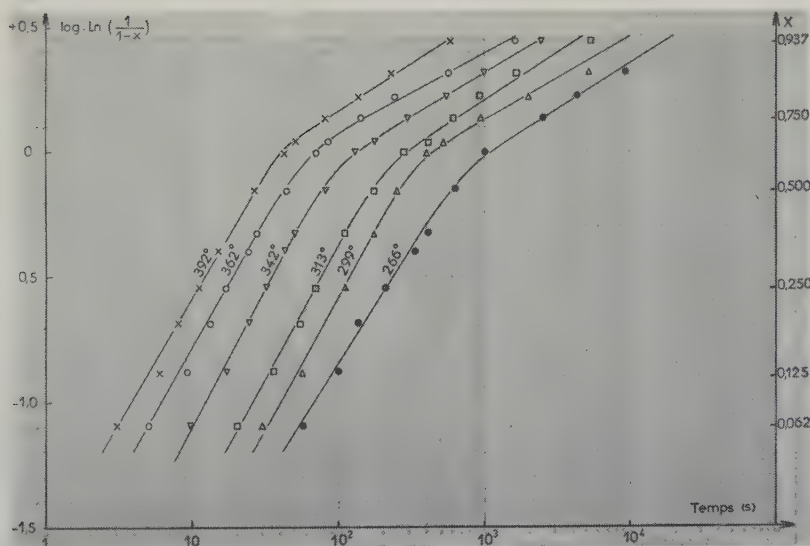
qui s'applique bien aux transformations par germination et croissance. La linéarité entre $\log \cdot \ln \left(\frac{1}{1-x} \right)$ et le logarithme du temps (*figure 52*), indique que cette équation est parfaitement satisfaite jusqu'au degré d'avancement $x = 0,65$. Les valeurs de l'exposant n , pour ce premier stade de la transformation, sont alors voisines de 1 (tableau 8), ce qui correspondrait, d'après Burgers et Groen (63) à une cinétique de germination seule. Pour $x = 0,65$, toutes les courbes de la *figure 52* subissent un changement de pente prononcé, qui ne peut absolument pas être attribué à un effet de dilution analogue à celui qui conduit de

l'équation de Johnson et Mehl à celle d'Austin et Rickett car l'effet de dilution serait parfaitement continu. Si nous estimons néanmoins que la forme linéaire de l'expression de Johnson et Mehl $/V_1/$ peut être conservée pour $0,65 < x < 0,93$, nous obtiendrons un exposant n voisin de 0,4 (tableau 8).

TABLEAU 8

Température	Exposant n	
	$x < 0,65$	$0,65 < x < 0,93$
266	0,92	0,38
299	0,97	0,35
313	1,04	0,38
342	1,10	0,37
362	1,03	0,33
392	1,00	0,39

FIGURE 52



Représentation logarithmique des courbes dilatométriques de mise en ordre Fe_3Al .
 $\log.Ln(\frac{1}{1-x})$ est donné en fonction du logarithme des temps.

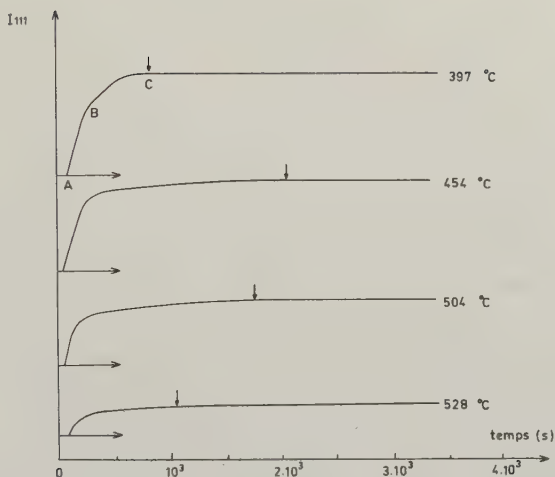
La valeur de $\underline{n}$ voisine de 0,4 qui est donnée par la seconde partie des courbes (*figure 52*) ne correspond, à notre connaissance, à aucun mécanisme classique de transformation dans l'état solide.

B - Etude par radiocristallographie isotherme aux températures supérieures à 400°C

Aux températures supérieures à 400°C pour lesquelles le degré d'ordre à grande distance S_2 décroît, nous pouvons suivre l'avancement de la transformation en enregistrant les variations, en fonction du temps, de l'intensité de la raie de surstructure (111). Nous avons utilisé à cet effet la chambre de diffraction des rayons X à haute température : les alliages sont d'abord chauffés à une température supérieure à la température péritectique, puis refroidis directement dans la chambre à une vitesse de l'ordre de 30°C/mn jusqu'à la température d'expérience. Dans ces conditions, la phase Fe_3Al apparaît, au cours du refroidissement, avec un retard relativement important, car le refroidissement est insuffisant pour que l'on évite la transformation de phase. La *figure 53* montre ainsi quatre courbes de variations de l'intensité de la raie de surstructure (111) en fonction du temps.

Dans le domaine de température où les deux techniques peuvent être utilisées, les courbes dilatométriques et les courbes de variations de I_{111} ont sensiblement la même allure. On peut comparer, par exemple, l'isotherme dilatométrique de 392°C (*figures 51 et 52*) avec l'isotherme d'intensité 397°C. En particulier, le premier stade de la transformation $x < 0,65$ de la courbe dilatométrique paraît correspondre à l'arc AB de la courbe intensité qui traduit un avancement de l'ordre de 2/3. De même, la croissance plus lente de I_{111} le long de l'arc BC (*figure 53*), correspond à la variation plus lente de la longueur au cours du deuxième stade $0,65 < x < 0,93$ (*figure 52*). Il ne faut cependant pas chercher un accord total entre les durées de transformation puisque, par suite des impératifs d'appareillage, le traitement thermique initial est assez différent dans les deux expériences.

FIGURE 53



Courbes de variations de l'intensité de la raie de surstructure (111) en fonction du temps, enregistrées au cours de maintiens isothermes qui sont précédés d'un refroidissement rapide de l'échantillon dans la chambre de diffraction, (alliage à 25,6 at. Al %).

Sur chacune des isothermes représentées à la figure 53, nous avons noté, à l'aide d'une flèche, la fin de transformation qui correspond à l'instant où l'intensité maximale est atteinte. On voit que la transformation, relativement rapide à 397 et 528°C , devient beaucoup plus lente vers $450 - 500^{\circ}\text{C}$. Nous pensons que ce fait doit être lié à la formation d'une surstructure d'orientation (Néel - 61) qui ralentit la mise en ordre. Le point de Curie de notre alliage se situe en effet à 505°C . Aux températures un peu inférieures, l'anisotropie issue des domaines magnétiques s'oppose à la tendance de mise en ordre et en ralentit la cinétique. Aux plus basses températures, l'énergie de mise en ordre devient très importante et l'influence magnétique négligeable.

Ce phénomène d'ordre directionnel vient d'ailleurs d'être mis en évidence dans le cas des alliages fer-aluminium par Wakiyama et Chamberod (48) au cours de mesures de constantes d'anisotropie magnétique.

c - Détermination de l'énergie d'activation

La figure 54 montre que l'équation d'Arrhénius

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad /V_3/$$

qui lie la constante de vitesse K de la transformation de l'alliage péritectique à la température absolue T , est satisfaite, aux erreurs expérimentales près, aux températures inférieures à 400°C. L'énergie d'activation de la transformation Q a donc un sens dans les conditions de nos expériences.

Nous pouvons donc écrire l'équation générale

$$t(T, x) = f(x) \cdot \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad /V_4/$$

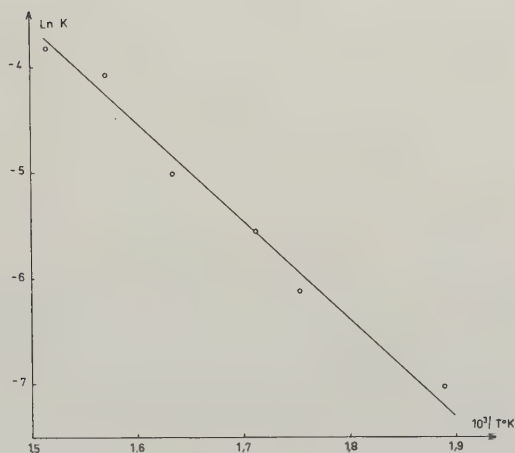
qui relie le temps t au bout duquel le degré d'avancement de la transformation possède, à la température T , la valeur x , à la fonction $f(x)$ représentant la loi expérimentale de transformation. Comme le montre Burke (58), il est en effet inutile d'explicitier cette loi.

Les droites de la figure 55 qui donnent, à avancement de la transformation égal, les variations de $\log t$ en fonction de $1/T$, représentent l'équation $/V_4/$; leur pente mesure, à un coefficient de proportionnalité près, l'énergie d'activation Q . Pour x inférieur à 0,65, c'est-à-dire dans le domaine où la loi de Johnson et Mehl est satisfaite avec la valeur d'exposant $n \simeq 1$, nous obtenons

$$Q = 19,5 \text{ Kcal./mole}$$

Pour des taux supérieurs à 0,65, c'est-à-dire pour le domaine où la loi de Johnson et Mehl n'est pas vérifiée de façon très satisfaisante et où la valeur de

FIGURE 54



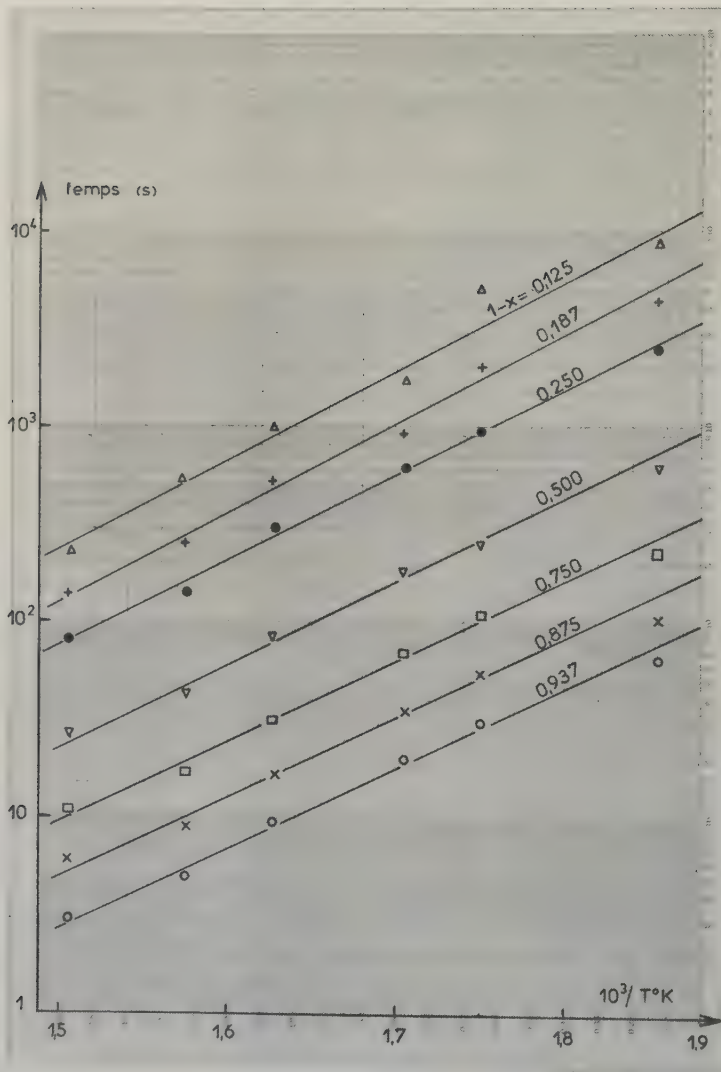
La figure établit la relation linéaire entre le coefficient K et la température de revenu correspondante.

l'exposant $\underline{n}$ serait de l'ordre de 0,4 ce qui ne conduit pas à une interprétation cohérente, nous trouvons, en appliquant la relation $/V_4/$, une énergie d'activation de 21 K cal./mole qui n'est pas très différente de celle que nous obtenons dans le domaine où $n \simeq 1$.

Il faut noter que l'intervalle de température dans lequel nous faisons ces déterminations est d'environ 150°C seulement.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont un peu inférieures à celles que Rode (23), Feder et Cahn (59) ont trouvées par mesures de résistivité électrique et que Davies (25) a obtenues par diffraction des rayons X sur échantillons massifs, soit 29 Kcal./mole environ. De nombreux facteurs peuvent être responsables de cette légère divergence. En particulier, Bransky et Rudman (60) ont montré que la température initiale de trempe est un de ces facteurs.

FIGURE 55



Variations du logarithme du temps en fonction de $1/T$ pour différents taux d'avancement de la transformation.

d - Observations concernant la vitesse de destruction de l'ordre Fe_3Al

Nous avons procédé à quelques essais dilatométriques dans le but d'enregistrer la destruction de l'ordre Fe_3Al . A cet effet, nous avons préalablement ordonné deux échantillons contenant 23,8 et 25,6 at. Al %, puis nous les avons portés rapidement à la température d'expérience qui est évidemment supérieure à 400°C .

Dans le cas où la dilatation entraînée par la mise en désordre partielle est suffisamment nette, on observe que

- la mise en désordre est beaucoup plus rapide que la mise en ordre.
- qu'elle est plus rapide pour un alliage de teneur éloignée de la composition stoechiométrique, que pour un alliage proche de cette composition.

Le tableau 9 donne, à titre indicatif, les durées de transformation relatives à trois isothermes ; le début de transformation ne peut pratiquement pas être saisi.

TABLEAU 9

Température $^\circ\text{C}$	Alliage	
	23,8 at. Al %	25,6 at. Al %
453	~ 90 sec.	
434	~ 150 sec.	~ 300 sec.
425	~ 200 sec.	~ 500 sec.

V.2 - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DE LA CROISSANCE ISOTHERME DES DOMAINES

ANTIPHASES (Alliage à 23,8 at. Al %)

Nous avons voulu compléter l'étude de la cinétique de mise en ordre par des mesures de taille des domaines antiphases $1/2 \langle 100 \rangle$ par microscopie électronique. Nous nous sommes rapidement aperçu que cette taille ne varie pas de façon sensible au

cours des deux premiers stades du processus qui correspondent à une variation importante du degré d'ordre à grande distance S_2 . Par contre, elle croît dès que le degré d'ordre a pratiquement atteint sa valeur maximale. Il faut donc considérer la présente étude comme la suite, vers les temps plus élevés, des études cinétiques précédentes tant dilatométriques que radiocristallographiques.

Nous avons choisi, pour nos expériences, l'alliage à 23,8 at. Al % qui est homogène en phase Fe_3Al jusqu'à la température de 440°C et dont la taille moyenne des domaines $1/2 \langle 100 \rangle$ peut être déterminée de façon tout à fait correcte par des procédés statistiques.

Les échantillons sont soumis aux mêmes traitements thermiques initiaux que les éprouvettes dilatométriques utilisées dans l'étude cinétique précédente. Les transformations sont observées, au microscope électronique, soit à la température même à laquelle elles ont lieu grâce à la platine chauffante, soit à la température ordinaire après maintien à la température de transformation suivi de trempe.

a - Cinétique de croissance des domaines $1/2 \langle 100 \rangle$.

Après trempe depuis 600°C, les lames présentent des clichés de microdiffraction électronique qui ne révèlent aucune tache de type S_{SII} caractéristique de la structure DO_3 . Le chauffage sur la platine du microscope entraîne une germination rapide de très petites zones ordonnées du type $1/2 \langle 100 \rangle$ analogues à celles que nous avons déjà observées sur l'alliage à 25,6 at. Al %. Les taches de microdiffraction S_{SII} sont faibles et floues lorsqu'elles apparaissent. Elles deviennent ensuite rapidement intenses.

Les petites zones formées n'évoluent pas et conservent leur faible taille pendant une période qui peut atteindre plusieurs heures ; leur diamètre moyen est toujours inférieur à 100 Å. Les clichés a et b de la figure 56 illustrent ce fait.

Pour des durées de revenu plus élevées, nous observons une nette

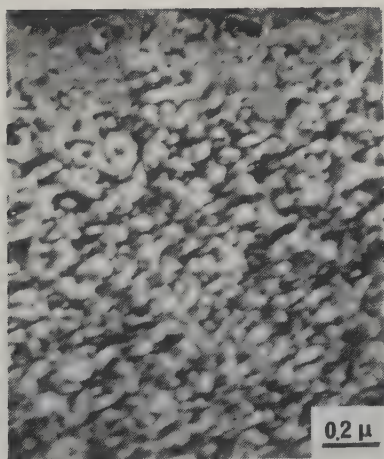
FIGURE 56



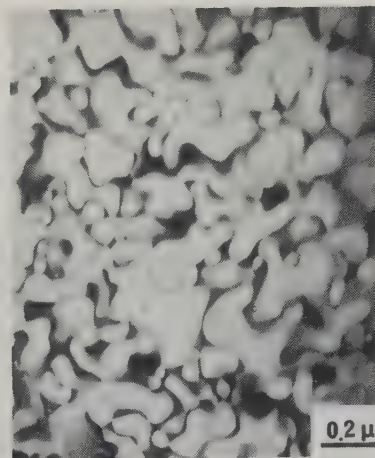
a



b



c



d

Croissance des domaines antiphases $1/2 \langle 100 \rangle$ de l'alliage à 23,8 at. Al % trempé de 600°C à 0°C puis maintenu à 377°C.

a - pendant 10 mn.

b - " 1 h.

c - " 120 h.

d - " 625 h.

croissance de ces zones en domaines antiphases, d'un aspect classique, par un mécanisme de coalescence (clichés c et d figure 56).

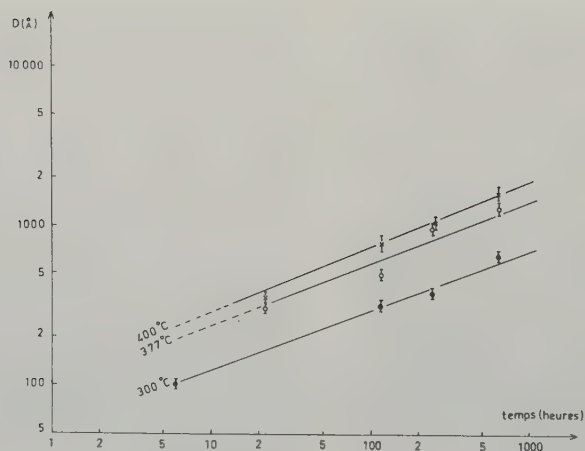
Nous avons porté, en coordonnées logarithmiques, la taille moyenne $\underline{D}$ des domaines en fonction du temps $\underline{t}$ sur la figure 57, pour les isothermes 300, 377 et 400°C. La variation linéaire de $\underline{D}$ en fonction du temps montre que le processus satisfait à une équation de la forme

$$D^m = kt \quad /v_5/$$

en prenant comme conditions initiales $D = 0$ pour $t = 0$. La pente des droites de la figure 57 avoisine 1/2. On retrouve ainsi la loi relative au grossissement du grain dans un métal pur (62).

$$D^2 = kt \quad /v_6/$$

FIGURE 57



Représentation logarithmique des variations isothermes de la taille moyenne des domaines antiphases 1/2 <100> en fonction du temps.

b - Détermination de l'énergie d'activation

Nous pouvons déduire l'énergie d'activation Q du processus isotherme ci-dessus à partir de l'équation de cinétique qui lie le temps t , la température T et le diamètre D :

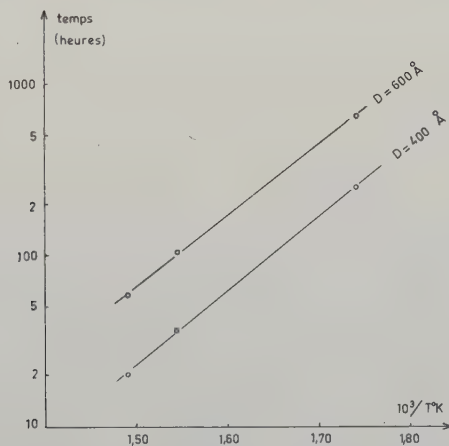
$$D^2 = K \cdot t \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad /V_7/$$

ce qui donne finalement, en prenant comme paramètre d'avancement l'instant t où le diamètre des domaines atteint la valeur D

$$\delta \log t = \frac{Q}{2,3 R} \delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad /V_8/$$

Pour des valeurs de $D = 400 \text{ \AA}$ et $D = 600 \text{ \AA}$ (figure 58), nous obtenons une énergie voisine de 20 K cal./mole . Ainsi, le processus de la coalescence des domaines antiphases possède une énergie d'activation du même ordre de grandeur que celle que l'on obtient pour les premiers stades de la transformation de mise en ordre.

FIGURE 58



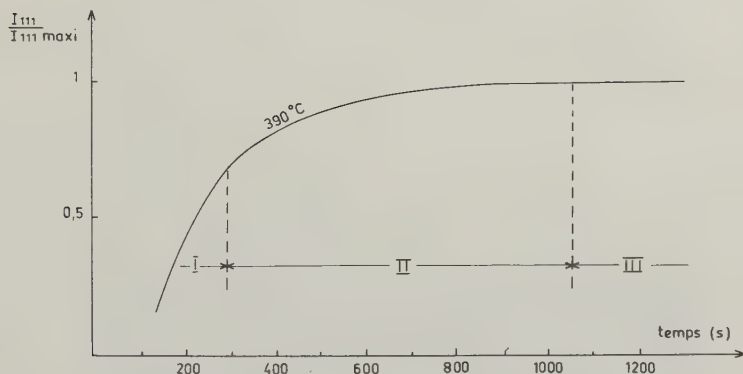
Variations du logarithme du temps nécessaire pour atteindre un taux d'avancement donné en fonction de la température ($\frac{1}{T}$). Les taux d'avancement de la transformation correspondent à des domaines de dimensions moyennes de 400 et 600 Å.

En conclusion à cette étude de la cinétique de formation de l'ordre Fe_3Al (DO_3) que nous avons limité au domaine de températures où le degré d'ordre à grande distance est pratiquement indépendant de la température, nous sommes amené à diviser en trois périodes l'évolution isotherme de l'alliage.

- 1 - La première période se réduit à la germination rapide de petites zones ordonnées ; la cinétique est déterminée par la vitesse de germination. Ces zones atteignent rapidement une taille limite qu'elles ne dépasseront qu'au bout de la 3ème période. Le degré d'ordre à grande distance, lié à cette germination, croît de façon importante au cours de cette première période.
- 2 - Pendant la seconde période, le degré d'ordre varie beaucoup plus lentement en fonction du temps et tend vers sa valeur limite qu'il atteint à la fin de cette période. La taille des domaines formés au cours de la première période ne varie pratiquement pas.
- 3 - La troisième période est caractérisée par la croissance des petites zones qui, en microscopie électronique par transmission, se présentent alors comme de véritables domaines anti-phases. Leur taille finale dépend, pour un alliage donné, uniquement de la température.
La courbe de la figure 59 illustre cette description.

Il nous paraît quelque peu étonnant que les énergies d'activation intervenant au cours de chacune de ces trois périodes aient pratiquement le même ordre de grandeur. De plus, les valeurs d'environ 20 Kcal./mole de ces énergies sont relativement basses et, en particulier, nettement inférieures à l'énergie d'autodiffusion des atomes participant à l'alliage. Le mécanisme de croissance des domaines ne peut donc pas s'interpréter par un seul processus de diffusion des atomes. Nous penserions plus volontiers à de simples déplacements des défauts qui constituent les parois.

FIGURE 59



Isotherme 390°C de variations, en fonction du temps, du rapport $I_{III}/I_{III\max}$ de l'alliage à 23,8 at. Al Z. Les zones I, II et III de cette courbe correspondent à 3 périodes distinctes de la transformation isotherme de mise en ordre Fe_3Al .

c - Influence de l'état d'écrouissage des alliages sur la mise en ordre

Dans le cas d'alliages écrouis non recristallisés - ou insuffisamment recristallisés -, les observations micrographiques nous ont conduit aux conclusions suivantes :

Au cours d'un revenu isotherme à une température de l'ordre de 300-400°C, la germination des zones ordonnées se déroule de façon tout à fait analogue à celle que nous avons observée dans les alliages non écrouis. Cependant, les zones ainsi formées (comme période I *figure 59*), ne peuvent pas se développer comme elles le feraient dans l'alliage non écroui (période III *figure 59*). Seule une augmentation importante de la température peut entraîner, dans ce cas, un grossissement appréciable des domaines dont la taille est réglée par un phénomène présentant tous les caractères d'une recristallisation.

La figure 60 a représente la structure initiale d'écrouissage dans laquelle on ne peut déceler, par diffraction électronique, aucun ordre à grande distance. Les clichés b et c montrent les structures ordonnées à petits domaines de type $1/2 \langle 100 \rangle$ que l'on obtient aux températures respectives de 350 et 450°C à partir de cette structure écrouie. Le cliché d met en évidence un phénomène analogue dans le cas des domaines de type $1/4 \langle 111 \rangle$ qui, obtenus normalement à partir d'une structure non écrouie, (figure 39) sont de très grande taille, tandis que, lorsqu'on les forme depuis la structure écrouie de la figure 60 a, ils sont nettement plus petits (figure 60 d).

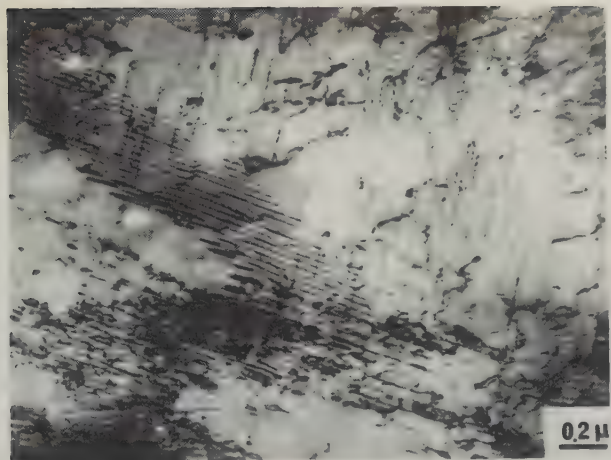
Les parois antiphases créées par déformation de la structure ordonnée à antiphases d'origine thermique de la figure 39c sont présentées sur le cliché a' de la figure 60. Au lieu de contours arrondis, on observe des limites rectilignes orientées dans les directions $\langle 110 \rangle$, formées à la suite du déplacement des dislocations. Les anciennes parois d'origine thermique disparaissent au fur et à mesure que l'écrouissage est plus poussé.

Dans leur étude sur la recristallisation d'un alliage du type AlNi_3 , Cavayrac et Fayard (64) ont montré également qu'au cours d'un recuit cet alliage s'ordonne avant de recristalliser en donnant de très petits domaines.

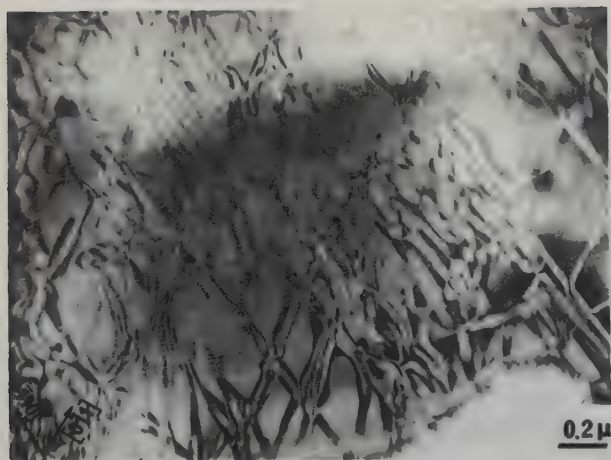
V.3 - ETUDE DES TRANSFORMATIONS BIPHASEES A L'AIDE DE LA PLATINE CHAUFFANTE DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Au chapitre II qui expose les conditions du tracé du diagramme d'équilibre par diffraction des rayons X, nous avons insisté sur le fait que la transformation avec changement de phase est moins rapide que la variation du degré d'ordre en phase unique Fe_3Al . Cette propriété nous a permis, en particulier, de déterminer dans de bonnes conditions expérimentales, la transition $\text{Fe}_3\text{Al} \rightleftharpoons (\alpha + \text{FeAl})$ par des méthodes de trempe. Les essais dilatométriques isothermes et les examens micrographiques nous ont montré que la transformation d'ordre de la phase Fe_3Al est, au contraire, un processus rapide.

FIGURE 60



a



a'

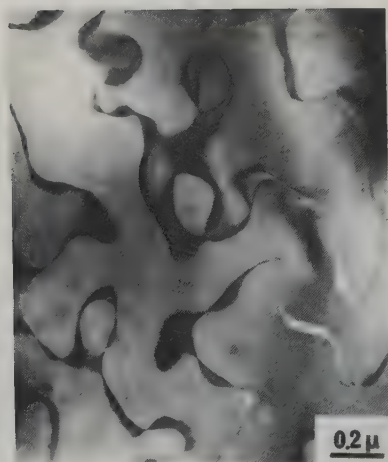
FIGURE 60



b



c



d

Influence des structures d'écrouissage sur le processus de croissance des domaines ordonnés de type $1/2 \langle 100 \rangle$ (alliage à 25,6 at. Al %).

a et a' - structures initiales d'écrouissage (fond clair)

b - petites zones ordonnées de type $1/2 \langle 100 \rangle$ après un revenu de 240 h. à 350°C. fond noir (111).

c - grossissement de ces zones après un revenu de 240 h. à 450°C. fond noir (111)

d - domaines de type $1/4 \langle 111 \rangle$ après un revenu de 240 h. à 450°C. fond noir (222).

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques observations faites, par microscopie électronique, au cours de revenus isothermes, sur les transformations biphasées ($\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha$) et ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$), qui se déroulent aux températures inférieures à la température péritectoïde.

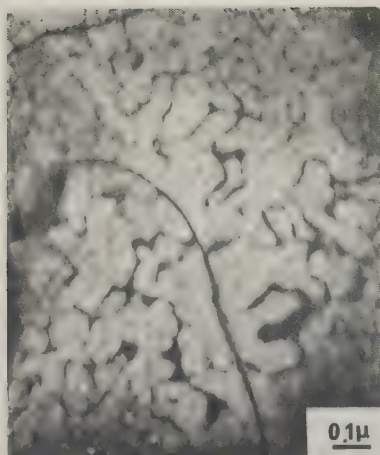
a - Alliage à 23,8 at. Al %

α - Précipitation de la phase α dans Fe_3Al

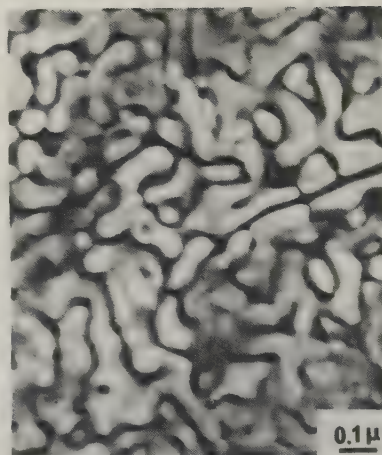
Nous avons porté rapidement, grâce à la platine chauffante du microscope, l'alliage ordonné à 23,8 at. Al % constitué de phase unique Fe_3Al à une température de 525°C. Dans ces conditions, l'état d'équilibre de cet alliage se situe dans la région ($\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha$) d'après le diagramme de la figure 49.

Dans la première période de l'évolution qui correspond à une décroissance rapide du degré d'ordre à grande distance S_2 mise en évidence, par exemple, par dilatométrie isotherme, on n'observe aucune modification des parois $1/2 \langle 100 \rangle$ et $1/4 \langle 111 \rangle$. Cette constatation a été faite en particulier après un recuit de 30 mn. à 525°C (figure 61a). Ces parois conservent tous leurs caractères et présentent notamment le phénomène d'inversion de contraste. Cependant, un recuit prolongé de 1h30 pour le cliché b de la figure 61, provoque un épaississement progressif de ces parois antiphases, la disparition du phénomène d'inversion de contraste et l'accumulation de la phase α en cours de formation. Ce sont les parois $1/4 \langle 111 \rangle$, limitant les grands domaines, qui évoluent le plus rapidement. Nous pensons qu'il faut relier ce fait à la valeur plus élevée de leur énergie (IV.1). Les parois $1/2 \langle 100 \rangle$ conservent encore partiellement leurs propriétés de contraste au bout de 1h30 (cliché 61 b), mais les perdent totalement après un recuit de 2h30 (cliché 61 c). Tout l'alliage est alors en structure biphasée : Fe_3Al constitue la matrice et la phase α un précipité formé à partir des anciennes parois antiphases.

FIGURE 61



a



b



c

Evolution de la structure antiphase de type Fe_3Al vers la structure biphasée ($\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha$) au cours d'un revenu isotherme à 525°C (alliage à 23,8 at. Al %). Fond noir (111).

- a - après 30 mn. : le caractère antiphase des parois est conservé.
- b - après 1h.30 : quelques aspects de parois antiphases subsistent
- c - après 2h.30 : la structure est typiquement biphasée.

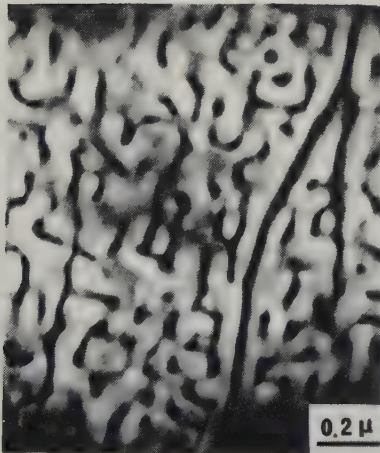
FIGURE 62



a



b



c

Evolution de la structure antiphase de type FeAl vers la structure biphasée ($\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha$) après trempe et revenu isotherme à 325°C (alliage à 23,8 at. Al $\bar{Z}$).

- a - après 10 mn. : les zones ordonnées $1/2 \langle 100 \rangle$ germées sont toujours petites.
- b - après 1h. : les zones grossissent en domaines.
- c - après 4h. : la phase α s'est rassemblée sur les parois antiphases après que les domaines aient atteint une taille limite.

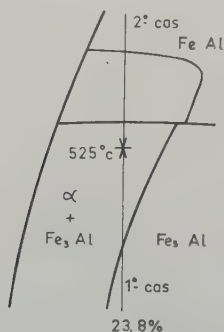
b - Transformation $\text{FeAl} \rightarrow (\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha)$

L'alliage à 23,8 at. Al %, trempé depuis 600°C, est encore porté à la température de 525°C sur la platine chauffante du microscope électronique.

Une mise en ordre partielle de l'alliage s'établit rapidement par germination de petites zones ordonnées du type $1/2 \langle 100 \rangle$. Le cliché a de la figure 62 montre cette fine structure antiphase après un recuit de 10 mn à 525°C. Après 1h. de recuit (cliché b) l'alliage présente toujours une structure antiphase dont les domaines ont grossi. La précipitation de la phase α se produit ensuite, si le recuit est prolongé, d'une manière tout à fait analogue à celle que nous avons décrite précédemment. La phase α se dépose lentement dans les parois antiphases nouvellement formées, ainsi d'ailleurs que le long des traces de glissement de dislocations. Le cliché c montre une telle structure après un recuit de 4 heures.

Ainsi, dans un cas comme dans l'autre, la formation isotherme du mélange ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) s'effectue par précipitation de α sur les parois antiphases. α se dépose à partir du moment où l'alliage se trouve dans un certain état d'ordre. Dans le premier cas, la précipitation s'effectue sur les parois de domaines

qui préexistent et dont la taille est alors d'environ 1750 Å pour l'alliage considéré.



Dans le second, elle se produit sur les parois de la phase Fe_3Al qui vient de se former. Les domaines de cette phase jeune atteignent alors seulement 650 Å environ.

Il faut noter que dans le deuxième cas, les durées de la transformation sont sensiblement supérieures à celles que l'on observe dans le premier cas, du fait de la lenteur du processus préalable de croissance des domaines antiphases.

b - Alliage à 28,6 at. Al %

La transformation isotherme de l'alliage à 28,6 at. Al % est réalisée à partir d'un échantillon initialement ordonné à basse température, puis amené rapidement à la température de 500°C dans le microscope électronique. La figure 63 présente quelques micrographies prises à différents instants de la transformation, sur une même plage de l'échantillon.

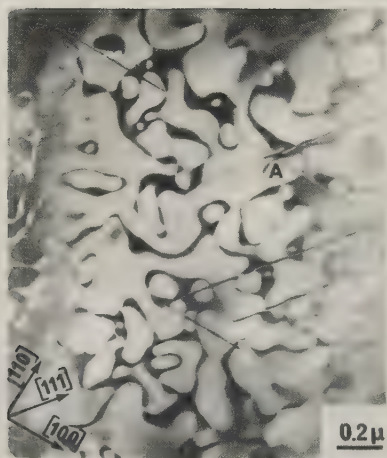
Le cliché a montre les parois antiphases thermiques de la structure ordonnée ainsi que quelques traces rectilignes de glissements $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. A la température de 500°C, il y a amorce de nouvelles lignes des glissements $\langle 110 \rangle$ (point A clichés a et b). Sur les clichés 63 c et e, on observe les interactions entre parois rectilignes et parois courbes. Il y a une tendance marquée des parois initiales irrégulières à former des contours plus rectilignes. Les fautes du type $-1/4 \langle 111 \rangle$, nouvellement créées, sont seules visibles en fond noir S_{SI} sur le cliché 63 d.

Sur les clichés b, e, f et g de la même figure, on voit nettement que les parois ondulées s'aplatissent. Les parties sphériques peuvent, soit se rétrécir graduellement par migration (domaine B), soit s'ouvrir pour donner un contour rectiligne (domaine C). Les perturbations locales de la structure conduisent finalement à un morcellement en petits blocs. Les clichés g et surtout h montrent l'image d'une telle structure qui, après plus de 2h. de traitement à 500°C, possède encore un caractère antiphase assez net bien que le contraste des parois soit de moins en moins bien marqué (cliché h).

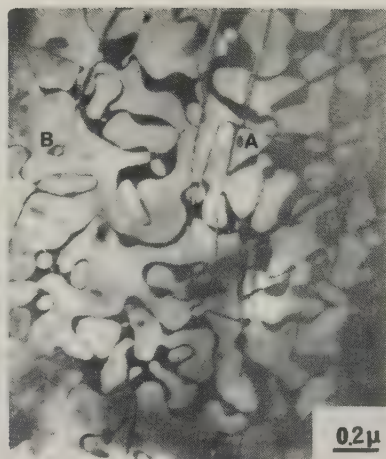
Finalement, les parois deviennent de véritables joints de petits grains comme le montre le cliché i. Cette structure a le même aspect que la fine structure que nous avons déjà observée sur la micrographie 47 g.

Des observations tout à fait analogues sont faites à partir des alliages titrant 27,6 et 29,4 at. Al % au cours de recuits isothermes.

FIGURE 63



a - après 30 sec.



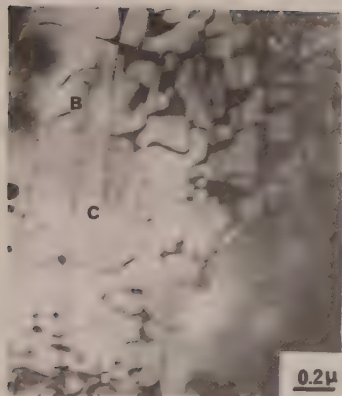
b - après 10 mn.



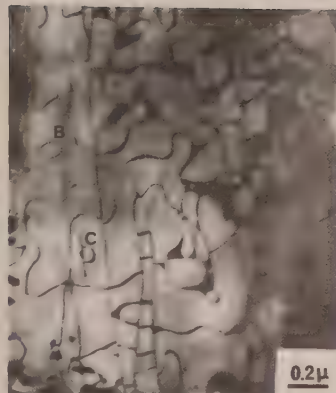
c - après 30 mn.



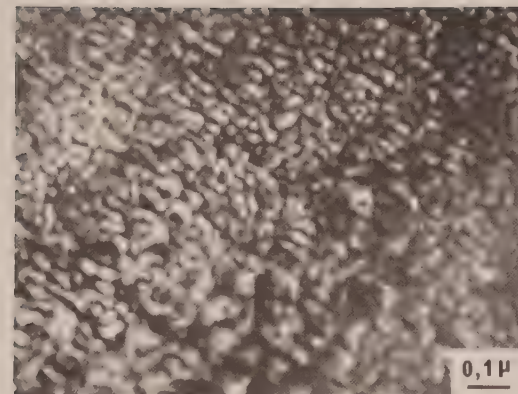
d - après 1h. fond noir (222)



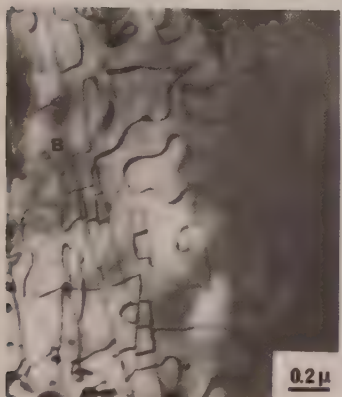
e - après 1h. 15 mn.



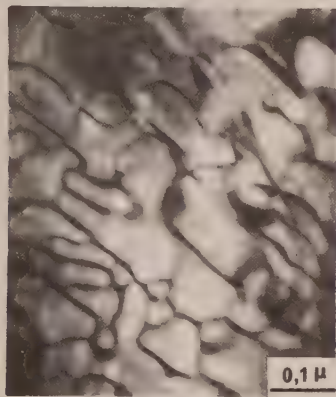
f - après 1h. 30 mn.



i - après 3h. 10 mn.



g - après 1h. 50 mn.



h - après 2h. 10 mn.

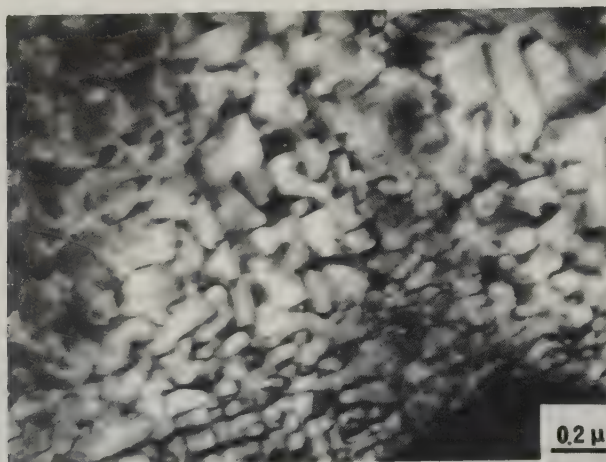
Evolution de la structure antiphase de type Fe_3Al vers la structure biphasée ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$) au cours d'un revenu isotherme à 500°C .

(alliage à 28,6 at. Al %) - Fond noir (111).

Les domaines perdent leur aspect ondulé et se morcellent en petits blocs d'une structure polycristalline.

Nous avons tenu à nous assurer que l'aspect de la micrographie 63 i évolue en sens inverse pendant un refroidissement. Nous avons observé effectivement une réapparition de domaines qui présentent tous les caractères d'inversion de contraste des domaines antiphases (figure 64).

FIGURE 64



La structure biphasée de l'alliage à 28,6 at. Al % (figure 63 i) évolue au cours du refroidissement à 450°C vers un aspect antiphase, caractérisé par ses inversions de contraste.

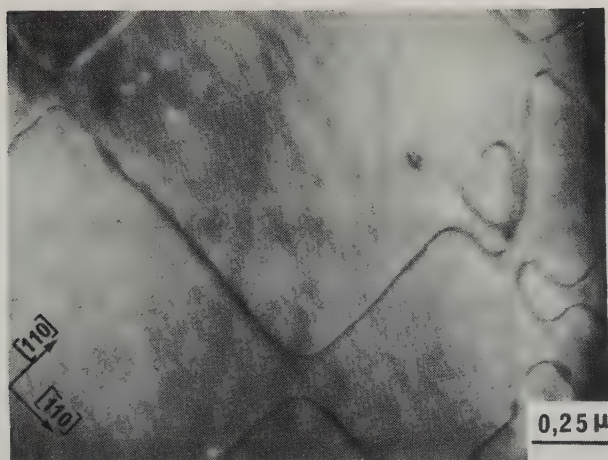
Fond noir (111).

Ainsi, le passage de la phase Fe_3Al à la phase FeAl s'effectue par un état intermédiaire de structure fine dont le comportement est celui d'une structure à petits grains. Les changements locaux de composition, au niveau des parois qui constituent des surfaces à énergie libre maximale, sont vraisemblablement des facteurs importants dans la formation de l'état transitoire ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$). La vitesse de transformation est faible.

Lorsque nous portons l'échantillon à 28,6 at. Al % à une température voisine de 540°C, supérieure à la température critique de la phase Fe_3Al ,

les taches de surstructure S_{SII} disparaissent totalement et la structure du cliché 63 *i* n'est plus observée. De grandes bandes rectilignes, de plus en plus espacées et orientées préférentiellement suivant les plans $\{110\}$ (figure 65) subsistent. Cette observation confirme les résultats des récents calculs de Cupschalk et Brown (65) sur l'énergie des parois antiphases de la structure B_2 . Ces auteurs montrent, en effet, que l'énergie libre est minimale dans cette direction. Par contre, Flinn (52) avait suggéré que les nouvelles parois se placent dans des plans $\{111\}$.

FIGURE 65



Structure de l'alliage à 28,6 at. Al % de la figure 63 *i* chauffé à 540°C : seules quelques longues parois orientées subsistent.

Fond noir (200).

CONCLUSIONS

L'examen critique des résultats des recherches antérieures sur le tracé et l'interprétation du diagramme de transformation dans l'état solide des alliages fer-aluminium nous a conduit à l'idée qu'il serait indispensable qu'un même chercheur s'attaque à ce problème en utilisant toutes les méthodes qui peuvent lui être appliquées. Il serait d'ailleurs tout aussi important qu'une telle étude soit faite sur de très nombreux échantillons, préparés au laboratoire dans des conditions parfaitement définies, et dont l'analyse chimique serait effectuée avec le plus grand soin. Ainsi pourraient être tracées, de façon sûre, des isothermes de variations des différentes propriétés de l'alliage en fonction de sa composition, dont les anomalies éventuelles pourraient définir les lignes de transformation des alliages. D'autre part, l'observation directe des structures submicrographiques par microscopie électronique sur lames minces constituerait un atout majeur dans la solution de ce problème.

Les techniques expérimentales que nous avons pu mettre en oeuvre sont essentiellement :

- la diffraction des rayons X aussi bien sur échantillons trempés que sur échantillons maintenus à la température d'équilibre
- la dilatométrie, soit en condition isotherme, soit en température variable
- la détermination des points de Curie et des moments magnétiques
- la microscopie électronique de transmission en fond clair et en fond noir de Bragg.

Ces techniques nous ont conduit à la détermination des lignes de transformation de phases, à la mise en évidence des différents aspects micrographiques de la structure et à des observations relatives aux mécanismes des transformations et à leurs cinétiques.

1 - Le diagramme que nous proposons à la figure 49 se caractérise par des lignes conjuguées de début et de fin de transformation qui délimitent des zones à deux phases de compositions différentes. Un palier de transformation péritectoïde situé à 546°C s'étend depuis la teneur de 21,7 jusqu'à 26,2 at. Al %. La décomposition péritectoïde à 546°C de Fe_3Al conduit aux zones biphasées ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$) et ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$). Le domaine de stabilité du mélange ($\alpha + \text{FeAl}$) est réduit à une petite zone située au-dessus du palier.

Cette description établit évidemment que les transformations sont du premier ordre. Il faut noter cependant que les difficultés expérimentales sont nombreuses. En particulier, un certain étalement des anomalies des courbes de variations de propriétés spécifiques à l'alliage ou la faible amplitude de la discontinuité du degré d'ordre autour du point péritectoïde, pourraient laisser subsister un doute sur la nature des transformations dès l'instant qu'on les isole de l'ensemble des autres résultats. Un autre point sur lequel il est nécessaire d'insister est qu'il faut s'assurer à chaque instant que l'état d'équilibre est réellement atteint.

2 - La mise en évidence par microscopie électronique de la coexistence de deux phases en équilibre dans des intervalles de températures et de composition qui satisfont au diagramme établi, prouve directement le caractère biphasé des transformations.

Grâce à la technique du fond noir de Bragg, nous distinguons micrographiquement les régions dont la structure hétérogène est réellement biphasée, des zones de phase unique dans lesquelles les parois antiphases présentent des phénomènes d'inversion de contraste.

La taille des domaines antiphases de type Fe_3Al et le degré d'ordre à grande distance S_2 sont une fonction continue de la composition. Lorsqu'on dépasse les limites du domaine d'homogénéité de Fe_3Al , les parois antiphases deviennent de véritables joints de grains. Bien que le degré d'ordre diminue fortement lorsqu'on élève la température, la taille des domaines reste pratiquement constante. Lorsque S_2 atteint sa valeur limite, le changement de phase se produit.

Dans les régions de mélanges, on assiste au contraire à un processus de redissolution d'une phase qui modifie fondamentalement la structure. C'est ce que nous constatons effectivement pour des alliages appartenant aux régions $(\alpha + \text{Fe}_3\text{Al})$ et $(\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl})$.

3 - Au cours du processus isotherme de mise en ordre de type Fe_3Al en phase homogène, nous avons été amené à considérer les trois périodes successives suivantes :

- a - Germination de petites zones ordonnées
- b - Perfectionnement de l'ordre à grande distance dans ces zones, sans grossissement apparent de leur taille.
- c - Croissance des zones en domaines dès que l'ordre à grande distance a atteint pratiquement sa valeur maximale.

Ces périodes contribuent évidemment au mécanisme de mise en ordre : le degré d'ordre S de l'alliage donne une indication globale de son état ; les variations des grandeurs réticulaires, complétées par l'observation directe au microscope électronique, permettent de suivre parfaitement la progression de la transformation.

Nous avons montré également que les alliages Fe-Al ont la propriété de s'ordonner en petites zones avant de recristalliser.

Dans le cas des transformations biphasées, les parois antiphases constituent des sites propices à la précipitation ultérieure de la nouvelle phase.

L'apparition de cette phase est toujours précédée par la formation d'une structure intermédiaire à domaines antiphases. Son dépôt s'effectue vraisemblablement par ségrégation, ce qui doit diminuer l'énergie associée aux parois antiphases. On observe que les parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$, dont les atomes premiers voisins sont perturbés, évoluent plus rapidement que les parois de type $1/2 \langle 100 \rangle$ qui, dans un état intermédiaire, deviennent de véritables parois de type $1/4 \langle 111 \rangle$. On peut donc penser que le désordre local associé à une paroi, augmente et s'étend progressivement vers des couches d'atomes de plus en plus lointaines.

4 - Les mécanismes de mise en ordre que nous venons de décrire se distinguent par des vitesses très différentes :

- la germination des zones ordonnées s'effectue rapidement en entraînant une mise en ordre importante de l'alliage. Même une trempe énergique ne peut empêcher totalement une certaine évolution de l'ordre à grande distance dans les zones germées. Par contre, en structure biphasée, on évite toute transformation au cours du refroidissement de trempe. La trempe à l'eau suffit pour éviter toute transformation.
- le développement ultérieur de l'ordre à grande distance nécessite des durées plus importantes.
- la croissance des domaines, ainsi que la précipitation d'une nouvelle phase, sont des phénomènes lents.

Nous avons observé que la destruction de l'ordre de type Fe_3Al est, par contre, un processus très rapide.

L'étude cinétique, en condition isotherme, de la mise en ordre, a permis d'une part, d'établir un diagramme transformation-température-temps (TTT) et, d'autre part, de montrer que la germination des petites zones ordonnées est bien représentée par une équation de type Johnson et Mehl :

$$1 - x = \exp. - (Kt)^n$$

tant que l'avancement de la transformation reste inférieur à 2/3. L'énergie d'activation est de l'ordre de 20 Kcal./mole.

Nous avons montré également que la croissance des domaines antiphases par des mécanismes de coalescence et de migration, peut se comparer à un phénomène de grossissement de grain dans un métal pur. Il obéit en effet à la relation $D^2 = k t$.

L'énergie d'activation déterminée est de l'ordre de 20 Kcal./mole. Cette valeur relativement faible ne permet certainement pas d'attribuer le grossissement des domaines à un simple phénomène d'autodiffusion.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BRADLEY A.J. et JAY A.H. J. Iron Inst. Metals 125, (1932), 339
- 2 - RIMLINGER L. Thèse d'Université, Nancy, (1965)
- 3 - TAYLOR A. et JONES R.M. J. Appl. Phys. 29, (1958), 522
- 4 - LAWLEY A. et CAHN R.W. J. Phys. Chem. Solids 20, (1961), 204
- 5 - VLASOVA Ye. N. Fiz. Metal. Metalloved 16, 3 (1963) 355
- 6 - DAVIES R.G. J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 985
- 7 - TAYLOR A. et JONES R.M. J. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 16
- 8 - LIHL F. et EBEL H. Arch. Eisenhüt. 32 (1961) 483
- 9 - SELISKIY Ya. Fiz. Metal. Metalloved 21, 6 (1966) 894
- 10 - McQUEEN et KUCZINSKI Trans. AIME 215, (1959) 619
- 11 - GREGOIRE G. Communication interne CEA, Poitiers (1964)
- 12 - SEYBOLT A.V. Trans. AIME 218 (1960) 570
- 13 - KAYSER F. Publication annoncée Acta Met. 15 (1967) 827
- 14 - MATSUDA H., OKI K. KIYOTO S. EGUCHI T.J. Jap Inst. Metal 31, 12 (1967) 1321
- 15 - PAL L. et TARNOCZI T. J. Phys. Solids 23, (1962) 683
- 16 - APTEKAR I.L. et SUZMAN Sh. I. The Phys. of Metals and Metal 12 (1961) 43
- 17 - GEGNAGUEL H., STEINERT J. et DANAN H. C.R. Ac. Sc. 262 (1966) 988
- 18 - RUDMAN P.S. Acta Met. 8 (1960) 321
- 19 - APTEKAR I.L. Ukrain Fiz. Zhm. 8, 3 (1963) 328
- 20 - HOUSKA C.R. J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 95
- 21 - SYKES C. et EVANS H. J. Iron Steel Inst. 131 (1933) 225
- 22 - EREZ G. RUDMAN P.S. J. Phys. Chem. Solids 18, 4 (1961) 307
- 23 - RODE V.E. Z. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 21 (1957) 1234
- 24 - SELISKIY Ya. P. Fiz. Metal. Metalloved 4 (1957) 191
- 25 - DAVIES R.G. Trans. AIME 4 (1964) 230
- 26 - MARCINKOWKI M.J. et BROWN N. J. Appl. Phys. 33, 2 (1962) 537
- 27 - LUTJERING G. et WARLIMONT H. Acta Metal. 12, 12 (1964) 1460

- 28 - GJURASEVIC J.M. et MORGAND P. C. R. Ac. Sc. 265 (1967) 448
- 29 - KUCHLY J.P. D.E.S., Nancy (1968)
- 30 - PIANELLI A. Mém. Scient. Revue Mét. 64 (1967) 267
- 31 - DEGOIS M. Thèse, Nancy (1962)
- 32 - JUNGMAHN B. Mém. Scient. Revue Mét. 65, 2 (1968) 113
- 33 - RIMLINGER L., PIANELLI A., et FAIVRE R. C.R. Ac. Sc. 260 (1905) 148
- 34 - GANTOIS M. C.R. Ac. Sc. 257 (1963) 2104
- 35 - KLODZINSKI G., PIANELLI A. Comm. privée, Nancy (1966)
- 36 - GANTOIS M. Thèse, Nancy, 1966
- 37 - FRANTZ C. et GANTOIS M. C.R. Ac. Sc. 264 (1967) 670
- 38 - RIMLINGER L. Mém. Scient. Rev. Métal. 10 (1967) 847
- 39 - BRAGG W.L. et WILLIAMS E.J. Proc. Roy. Soc. 145 A (1934) 699
- 40 - WOJCIEKOWSKI K.F. Acta Met. 6 (1958) 396
- 41 - JAMES R.W. The optical principles for the diffraction of X Rays London (1950)
- 42 - RIMLINGER L. C.R. Ac. Sc. 260 (1965) 500
- 43 - RIMLINGER L. C.R. Ac. Sc. 261 (1965) 409
- 44 - PAL L. et TARNOCZI T. J. Phys. Solids 23 (1962) 683
- 45 - SHINOHAROT T. J. Phys. Soc. Japan 39, 1 (1964)
- 46 - ARROT A. et SATO H. Phys. Rev. 114, 6 (1959) 1427
- 47 - OLES A. Rapport CEA, R 2540 (1964)
- 48 - WAKIYAMA T. et CHAMBEROD A. C.R. Ac. Sc. 269 (1969) 5
- 49 - NATHANS R., PIGOTT M.T. et SCHULL C. Phys. Chem. Solids 6 (1958) 38
- 50 - WHELAN M.J. et HIRSCH P.B. Phil. Mag. 2 (1957) 1121
- 51 - PEPIN P. J. Microscopie 2, 3 (1963) 261
- 52 - RIMLINGER L. et FAIVRE R. J. of Nuclear Materials 28 (1968) 211
- 53 - FLINN P.A. Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 145
- 54 - RIMLINGER L. C.R. Ac. Sc. 267 (1968) 1206
- 55 - SWANN P.R., DUFF W.R. et FISCHER R. Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) 851
- 56 - SWANN P.R. et FISCHER R. Appl. Phys. Letters 9, 8 (1966) 279
- 57 - JOHNSON et MEHL R.F. Trans. AIME 135, (1939) 416
- 58 - BURKE J.E. La Cinétique des changements de phases dans les métaux. Masson 1968

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 59 - FEDER R. et CAHN R.W. | Phil. Mag. 5, (1960) 343 |
| 60 - BRANSKY J. et RUDMAN P.S. | Trans. am. Soc. Metals 55 (1962) 335 |
| 61 - NEEL L. | J. Phys. et le radium 15 (1954) 225 |
| 62 - BURKE J.E. et TURNBULL | Prog. Metals Phys. 3 (1952) |
| 63 - BURGERS W.G. et GROEN L.J. | Dis. Far. Soc (GB) 23 (1957) 183 |
| 64 - CALVAYRAC Y. et FAYARD M. | Acta Met. 14 (1966) 783 |
| 65 - CUPSCHALK S.G. et BROWN N. | Acta Met. 16 (1968) 657 |

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>MISE AU POINT</u>	5
<u>CHAPITRE I : TECHNIQUE EXPERIMENTALES</u>	11
I.1 Elaboration des alliages	13
I.2 Analyses chimiques	14
I.3 Analyses radiocristallographiques	16
a - Mise en condition des alliages	16
b - Méthodes d'études	17
α - Alliages trempés	17
β - Four à haute température	18
γ - Mesures des intensités diffractées	18
I.4 Méthodes dilatométriques et thermomagnétiques	21
a - Dilatométrie	21
α - Dilatométrie en température variable	22
β - Dilatométrie isotherme	23
b - Essais magnétiques	24
α - Mesure de la température de Curie	26
β - Mesure du moment magnétique	26
I.5 Examens micrographiques	27
a - Techniques d'amincissement	27
α - Amincissement mécanique	27
β - Amincissement électrolytique	28
b - Conditions d'examen au microscope électronique	28

CHAPITRE II : ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME DE TRANSFORMATION DES ALLIAGES Fe-Al A MOINS DE 40 at. Al % PAR LA METHODE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	31
II.1 Rappels sur la structure des alliages Fe-Al ...	33
a - Généralités	33
b - Mise en évidence des structures	35
II.2 Observation de l'apparition ou de la disparition des raies de Debye-Scherrer des surstructures Fe ₃ Al et FeAl	36
a - Sur alliages trempés	36
b - Sur alliages maintenus dans leur état d'équilibre	38
II.3 Intensités diffractées	41
a - Variations de l'intensité réfléchie en fonction de la température	41
α - Alliages trempés	41
β - Examen direct des alliages à la température d'équilibre	42
b - Variations de l'intensité diffractée en fonction de la composition le long de différentes isothermes	45
II.4 Détermination du degré d'ordre à grande distance	47
a - Définition des paramètres d'ordre	48
b - Expression théorique des intensités diffractées	51
c - Variations du paramètre S ₂ en fonction de la température	56
d - Variations des paramètres S ₁ et S ₂ en fonction de la composition	56
II.5 Tracé du diagramme de transformation	60

<u>CHAPITRE III</u> :	VERIFICATION DU DIAGRAMME PAR ANALYSE THERMODILATOMETRIQUE, MESURE DU PARAMETRE CRISTALLIN ET ETUDE DE PROPRIETES MAGNETIQUES	63
III.1	Analyse thermodilatométrique	65
III.2	Mesure du paramètre cristallin à la température ambiante	67
III.3	Etude magnétique	68
a -	Variations de la température de Curie	68
b -	Corrélation entre les variations isothermes, en fonction de la composition, du moment magnétique et du paramètre cristallin	70
c -	Apport des mesures magnétiques à la discussion sur la coexistence des phases Fe_3Al et $FeAl$..	72
d -	Interprétation de la valeur absolue du moment magnétique	73
<u>CHAPITRE IV</u> :	ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES STRUCTURES ANTIPHASES DE Fe_3Al et $FeAl$ ET DES STRUCTURES DE TYPE BIPHASE. APPLICATION AU CONTROLE DU DIAGRAMME	75
IV.1	Aspects pratiques du contraste en microscopie électronique	77
a -	Généralités	77
b -	Cas d'un cristal parfait	78
c -	Cas d'un cristal imparfait	79
d -	Application aux alliages $Fe-Al$	81
α -	Vecteurs antiphases	81
β -	Observation des parois antiphases	82
IV.2	Résultats des observations micrographiques	87
a -	Quelques aspects micrographiques rencontrés dans les alliages au cours de traitements préliminaires	87
α -	Structures d'écrouissage et de recuit	87
β -	Micromacles	92
b -	Influence de la concentration en aluminium sur la structure des alliages ordonnés à basse température	92

α - Domaine Fe_3Al	99
β - Domaine ($\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$)	100
γ - Domaine ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$)	101
c - Influence de la température sur la structure des alliages préalablement ordonnés	102
α - Evolution, en fonction de la température, de la structure de phase unique Fe_3Al de l'al- liage à 25,6 at. Al % ($\theta < 546^\circ\text{C}$)	105
β - Evolution de la structure Fe_3Al vers des structures de type biphasé	108
1 - Aux températures inférieures à la température péritectique (546°C) ...	108
2 - Aux températures supérieures à la température péritectique (546°C) ...	112

CHAPITRE V : ASPECTS CINETIQUES ET MECANISMES DE LA TRANSFORMATION
DE MISE EN ORDRE EN STRUCTURE Fe_3Al (DO_3) 117

V.1 Etude de la cinétique globale de mise en ordre par dilatométrie	119
a - Tracé des courbes TTT par trempe et revenu pour les alliages contenant 23,8 et 25,6 at. Al %	119
b - Cinétique de mise en ordre de l'alliage pé- ritectique (25,6 at. Al %)	120
α - Etude par dilatométrie isotherme aux tem- pératures inférieures à 400°C	121
β - Etude par radiocristallographie isotherme aux températures supérieures à 400°C	124
c - Détermination de l'énergie d'activation	126
d - Observations concernant la vitesse de des- truction de l'ordre Fe_3Al	129
V.2 Etude par microscopie électronique de la croissance isotherme des domaines antiphases (alliages à 23,8 at. Al %)	129
a - Cinétique de croissance des domaines $1/2\langle 100 \rangle$	130
b - Détermination de l'énergie d'activation	133
c - Influence de l'état d'écrouissage des allia- ges sur la mise en ordre	135

V.3 Etude des transformations biphasées à l'aide de la platine chauffante du microscope élec- tronique	136
a - Alliage à 23,8 at. Al %	139
α - Précipitation de la phase α dans Fe_3Al	139
β - Transformation $\text{FeAl} \rightarrow (\text{Fe}_3\text{Al} + \alpha)$	142
b - Alliage à 28,6 at. Al %	143
<u>CONCLUSIONS</u>	149
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	155

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

LES BRONZES DE MOLYBDENE : Comparaison avec les autres bronzes
oxygénés.

NOM DE L'ETUDIANT : Lucien RIMLINGER

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

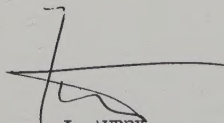
"Etude de la structure et des mécanismes de transformation
des alliages de fer et d'aluminium de type Fe_3Al ."

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 17 Novembre 1969

Le Doyen,


J. AUBRY



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et
ne peut en aucun cas être
vendu.

Achevé d'imprimer le 5 Décembre 1969 au Service
de Documentation du Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide associé au CNRS sous n° 26
Parc de Saurupt NANCY

Dépôt légal n°6 Faculté des Sciences, Editeur
4ème trimestre 1969

